

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
20 décembre 2001 (20.12.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 01/96442 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :

**C08G 77/26, 77/388, C08K**  
5/5425, 5/544, C08L 21/00, B60C 1/00

F-63200 Mozac (FR). **GUENNOUNI, Nathalie** [FR/FR];  
5, rue de la Fondation Dorothée Petit, F-69540 Irigny (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP01/06671

(74) Mandataire : **RIBIERE, Joël**; Michelin & Cie, Service  
SGD/LG/PI-LAD, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 09  
(FR).

(22) Date de dépôt international : 13 juin 2001 (13.06.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

00/07879 16 juin 2000 (16.06.2000) FR

(81) États désignés (*national*) : AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA,  
BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS,  
JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,  
MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU,  
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf CA, MX, US*) :  
**SOCIETE DE TECHNOLOGIE MICHELIN** [FR/FR];  
23, rue Breschet, F-63000 Clermont-Ferrand (FR).

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **MICHE-  
LIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A.** [CH/CH];  
Route Louis-Braille 10 et 12, CH-1763 Granges-Pacot  
(CH).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont  
reçues

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **TARDI-  
VAT, Jean-Claude** [FR/FR]; 35, rue Bonnabaud, F-63000  
Clermont-Ferrand (FR). **PAGANO, Salvatore** [FR/FR];  
34, boulevard Charcot, F-63100 Clermont-Ferrand (FR).  
**THONIER, Christel** [FR/FR]; 20, rue de l'Hôtel de Ville,

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: RUBBER COMPOSITION FOR TYRE COMPRISING A MULTIFUNCTIONAL POLYORGANOSILOXANE AS  
COUPLING AGENT

(54) Titre : COMPOSITION DE CAOUTCHOUC POUR PNEUMATIQUE COMPORTANT UN POLYORGANOSILOXANE  
MULTIFONCTIONNEL A TITRE D'AGENT DE COUPLAGE

(57) Abstract: The invention concerns a sulphur crosslinkable elastomer composition, for use in the manufacture of tyres, comprising at least: i) an isoprene elastomer, in particular natural rubber; ii) a reinforcing inorganic filler, in particular silica; and iii) as coupling agent (white filler/isoprene elastomer), a multifunctional polyorganosiloxane (POS) comprising, grafted on its silicone atoms, part at least of a hydroxyl or hydrolysable function, at least a group bearing at least an activated double ethylene bond. Said POS is in particular a POS with imide, acid or ester function, whereof the double ethylene bond is activated by at least an adjacent carbonyl group (>C=O). The invention also concerns a tyre or semi-finished product, in particular a running tread for tyre comprising said inventive composition.

(57) Abrégé: Composition élastomérique réticulable au soufre, utilisable pour la fabrication de pneumatiques, comportant au moins: i) un élastomère isoprénique, notamment du caoutchouc naturel; ii) une charge inorganique renforçante, notamment de la silice; et iii), à titre d'agent de couplage (charge blanche/élastomère isoprénique), un polyorganosiloxane (POS) multifonctionnel comportant, greffés sur ses atomes de silicium, d'une part au moins une fonction hydroxyle ou hydrolysable, d'autre part au moins un groupe porteur d'au moins une double liaison éthylénique activée. Ce POS est notamment un POS à fonction imide, acide ou ester, dont la double liaison éthylénique est activée par au moins un groupe carbonyle (>C=O) adjacent. Pneumatique ou produit semi-fini, notamment bande de roulement, pour pneumatique comportant une composition de caoutchouc conforme à l'invention.

WO 01/96442 A1

**COMPOSITION DE CAOUTCHOUC POUR PNEUMATIQUE COMPORTANT UN  
POLYORGANOSILOXANE MULTIFONCTIONNEL A TITRE D'AGENT DE COUPLAGE**

5

La présente invention se rapporte aux compositions de caoutchoucs diéniques renforcées d'une charge blanche ou inorganique, destinées particulièrement à la fabrication de pneumatiques ou de produits semi-finis pour pneumatiques, en particulier aux bandes de roulement de ces pneumatiques.

10

Depuis que les économies de carburant et la nécessité de protéger l'environnement sont devenues une priorité, il est souhaitable de produire des élastomères possédant de bonnes propriétés mécaniques et une hystérèse aussi faible que possible afin de pouvoir les mettre en œuvre sous forme de compositions caoutchouteuses utilisables pour la fabrication de divers produits semi-finis entrant dans la constitution de pneumatiques tels que par exemple des sous-couches, des gommes de calandrage ou de flancs ou des bandes de roulement et obtenir des pneumatiques aux propriétés améliorées, possédant notamment une résistance au roulement réduite.

20

Pour atteindre un tel objectif de nombreuses solutions ont été proposées, tout d'abord essentiellement concentrées sur l'utilisation d'élastomères modifiés au moyen d'agents tels que des agents de couplage, d'étoilage ou de fonctionnalisation, avec du noir de carbone comme charge renforçante dans le but d'obtenir une bonne interaction entre l'élastomère modifié et le noir de carbone. On sait en effet, d'une manière générale, que pour obtenir les propriétés de renforcement optimales conférées par une charge, il convient que cette dernière soit présente dans la matrice élastomérique sous une forme finale qui soit à la fois la plus finement divisée possible et répartie de la façon la plus homogène possible. Or, de telles conditions ne peuvent être réalisées que dans la mesure où la charge présente une très bonne aptitude, d'une part à s'incorporer dans la matrice lors du mélange avec l'élastomère et à se désagglomérer, d'autre part à se disperser de façon homogène dans l'élastomère.

25

30

De manière tout à fait connue, le noir de carbone présente de telles aptitudes, ce qui n'est en général pas le cas des charges inorganiques. Pour des raisons d'affinités réciproques, les particules de charge inorganique ont une fâcheuse tendance, dans la matrice élastomérique, à s'agglomérer entre elles. Ces interactions ont pour conséquence néfaste de limiter la dispersion de la charge et donc les propriétés de renforcement à un niveau sensiblement inférieur à celui qu'il serait théoriquement possible d'atteindre si toutes les liaisons (charge inorganique/élastomère) susceptibles d'être créées pendant l'opération de mélangeage, étaient effectivement obtenues ; ces interactions tendent d'autre part à augmenter la consistance à l'état cru des compositions caoutchouteuses et donc à rendre leur mise en œuvre ("*processability*") plus difficile qu'en présence de noir de carbone.

35

40

L'intérêt pour les compositions de caoutchouc renforcées de charge inorganique a été cependant fortement relancé avec la publication de la demande de brevet EP 501227 qui divulgue une composition de caoutchouc diénique vulcanisable au soufre, renforcée d'une

45

- 2 -

silice ( $\text{SiO}_2$ ) précipitée particulière du type hautement dispersible, qui permet de fabriquer un pneumatique ou une bande de roulement ayant une résistance au roulement nettement améliorée, sans affecter les autres propriétés en particulier celles d'adhérence, d'endurance et de résistance à l'usure.

5

La demande EP 810258 divulgue quant à elle une composition de caoutchouc diénique renforcée d'une autre charge inorganique particulière, en l'occurrence une alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) spécifique à dispersibilité élevée, qui permet elle aussi l'obtention de pneumatiques ou de bandes de roulement ayant un tel excellent compromis de propriétés contradictoires.

10

L'utilisation de ces silices ou aluminés spécifiques, hautement dispersibles, à titre de charge renforçante majoritaire ou non, a certes réduit les difficultés de mise en œuvre des compositions de caoutchouc les contenant, mais cette mise en œuvre reste néanmoins plus difficile que pour les compositions de caoutchouc chargées conventionnellement de noir de carbone.

15

En particulier, il est nécessaire d'utiliser un agent de couplage, encore appelé agent de liaison, qui a pour fonction d'assurer la connexion entre la surface des particules de charge inorganique et l'élastomère, tout en facilitant la dispersion de cette charge inorganique au sein de la matrice élastomérique.

20

Par agent de "couplage" (charge inorganique/élastomère), on entend de manière connue un agent apte à établir une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge inorganique et l'élastomère diénique ; un tel agent de couplage, au moins bifonctionnel, a par exemple comme formule générale simplifiée "Y-G-X", dans laquelle:

25

- Y représente un groupe fonctionnel (fonction "Y") qui est capable de se lier physiquement et/ou chimiquement à la charge inorganique, une telle liaison pouvant être établie, par exemple, entre un atome de silicium de l'agent de couplage et les groupes hydroxyle (OH) de surface de la charge inorganique (par exemple les silanols de surface lorsqu'il s'agit de silice);

30

- X représente un groupe fonctionnel (fonction "X") capable de se lier physiquement et/ou chimiquement à l'élastomère diénique, par exemple par l'intermédiaire d'un atome de soufre;

35

- G représente un groupe divalent permettant de relier Y et X.

Les agents de couplage ne doivent en particulier pas être confondus avec de simples agents de recouvrement de charge inorganique qui de manière connue peuvent comporter la fonction Y active vis-à-vis de la charge inorganique mais sont dépourvus de la fonction X active vis-à-vis de l'élastomère diénique.

40

Des agents de couplage, notamment (silice/élastomère diénique), ont été décrits dans un grand nombre de documents, les plus connus étant des alkoxysilanes bifonctionnels.

45

Ainsi il a été proposé dans la demande de brevet FR-A-2 094 859 d'utiliser un agent de couplage mercaptosilane pour la fabrication de bandes de roulement de pneumatiques. Il fut

rapidement mis en évidence et il est aujourd'hui bien connu que les mercaptosilanes, et en particulier le  $\gamma$ -mercaptopropyltriméthoxysilane ou le  $\gamma$ -mercaptopropyltriéthoxysilane, sont susceptibles de procurer d'excellentes propriétés de couplage silice/élastomère, mais que l'utilisation industrielle de ces agents de couplage n'est pas possible en raison de la forte réactivité des fonctions -SH conduisant très rapidement, au cours de la préparation de la composition de caoutchouc dans un mélangeur interne, à des vulcanisations prématurées appelées encore "grillage" ("*scorching*"), à des plasticités Mooney très élevées, finalement à des compositions de caoutchouc quasiment impossibles à travailler et à mettre en œuvre industriellement. Pour illustrer cette impossibilité d'utiliser industriellement de tels agents de couplage et les compositions de caoutchouc les contenant, on peut citer les documents FR-A-2 206 330, US-A-4 002 594.

Pour remédier à cet inconvénient, il a été proposé de remplacer ces agents de couplage mercaptosilanes par des alkoxysilanes polysulfurés, notamment des polysulfures de bis-alkoxyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)silylpropyle tels que décrits dans de nombreux brevets ou demandes de brevet (voir par exemple FR-A-2 206 330, US-A-3 842 111, US-A-3 873 489, US-A-3 978 103, US-A-3 997 581).

Ces alkoxysilanes polysulfurés sont généralement considérés aujourd'hui comme les produits apportant, pour des vulcanisats chargés à la silice, le meilleur compromis en terme de sécurité au grillage, de facilité de mise en œuvre et de pouvoir renforçant. Parmi ces polysulfures, doit être cité le tétrasulfure de bis 3-triéthoxysilylpropyle (en abrégé TESPT) qui est l'agent de couplage (charge inorganique/élastomère diénique) connu comme étant le plus efficace, et donc le plus utilisé aujourd'hui, dans les compositions de caoutchouc pour pneumatiques, notamment celles destinées à constituer des bandes de roulement de ces pneumatiques ; il est commercialisé par exemple sous la dénomination "Si69" par la société Degussa. Ce produit a cependant pour inconvénient connu qu'il est fort onéreux et doit être utilisé le plus souvent dans une quantité relativement importante (voir par exemple brevets US-A-5 652 310, US-A-5 684 171, US-A-5 684 172).

Or, de manière inattendue, la Demanderesse a découvert lors de ses recherches que des agents de couplage spécifiques peuvent présenter des performances de couplage supérieures à celles des alkoxysilanes polysulfurés, notamment à celles du TESPT, dans les compositions de caoutchouc pour pneumatiques à base d'élastomère isoprénique (caoutchouc naturel, polyisoprènes de synthèse ou copolymères d'isoprène). Ces agents de couplage spécifiques qui par ailleurs ne posent pas les problèmes précités de grillage prématuré propres aux mercaptosilanes, sont des polyorganosiloxanes polyfonctionnels particuliers, porteurs d'une double liaison éthylénique activée.

En conséquence, un premier objet de l'invention concerne une composition élastomérique, réticulable au soufre et utilisable pour la fabrication de pneumatiques, comportant un élastomère isoprénique, une charge inorganique à titre de charge renforçante, un agent de couplage (charge inorganique/élastomère isoprénique), caractérisée en ce que cet agent de couplage est un polyorganosiloxane (en abrégé "POS") multifonctionnel comportant, greffés sur ses atomes de silicium, d'une part au moins une fonction hydroxyle ou hydrolysable

- 4 -

(radical ou fonction "Y"), d'autre part au moins un groupe porteur d'au moins une double liaison éthylénique activée (radical ou fonction "X").

5 L'invention a également pour objet l'utilisation d'une composition de caoutchouc conforme à l'invention pour la fabrication de pneumatiques ou pour la fabrication de produits semi-finis destinés à de tels pneumatiques, ces produits semi-finis étant choisis en particulier dans le groupe constitué par les bandes de roulement, les sous-couches destinées par exemple à être placées sous ces bandes de roulement, les nappes sommet, les flancs, les nappes carcasse, les talons, les protecteurs, les chambres à air ou les gommages intérieures étanches pour  
10 pneumatique sans chambre.

L'invention a également pour objet ces pneumatiques et ces produits semi-finis eux-mêmes, lorsqu'ils comportent une composition de caoutchouc conforme à l'invention.

15 L'invention concerne en particulier les bandes de roulement de pneumatiques, ces bandes de roulement pouvant être utilisées lors de la fabrication de pneumatiques neufs ou pour le rechapage de pneumatiques usagés ; grâce aux compositions de l'invention, ces bandes de roulement présentent à la fois une faible résistance au roulement et une résistance élevée à l'usure.

20 L'invention concerne également un procédé de préparation d'une composition conforme à l'invention, ce procédé étant caractérisé en ce qu'on incorpore à au moins un élastomère isoprénique, au moins une charge inorganique à titre de charge renforçante et un POS multifonctionnel tel que décrit supra, et en ce qu'on malaxe thermomécaniquement le tout, en  
25 une ou plusieurs étapes, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C.

L'invention a d'autre part pour objet l'utilisation comme agent de couplage (charge inorganique/élastomère isoprénique), dans une composition de caoutchouc comportant un  
30 élastomère isoprénique et renforcée d'une charge inorganique, d'un tel POS porteur d'une part d'une fonction hydroxyle ou hydrolysable, d'autre part d'une double liaison éthylénique activée.

L'invention a enfin pour objet un procédé pour coupler une charge inorganique et un  
35 élastomère isoprénique, dans une composition élastomérique vulcanisable au soufre et utilisable pour la fabrication de pneumatiques, ce procédé étant caractérisé en ce qu'on incorpore à au moins un élastomère isoprénique, au moins une charge inorganique à titre de charge renforçante et un POS multifonctionnel tel que décrit supra, et en ce qu'on malaxe thermomécaniquement le tout, en une ou plusieurs étapes, jusqu'à atteindre une température  
40 maximale comprise entre 110°C et 190°C.

L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description et des exemples de réalisation qui suivent, ainsi que des figures relatives à ces exemples qui représentent des courbes de variation de module en fonction de l'allongement pour différentes  
45 compositions de caoutchouc diénique, conformes ou non à l'invention.

## I. MESURES ET TESTS UTILISES

Les compositions de caoutchouc sont caractérisées avant et après cuisson, comme indiqué ci-après.

### I-1. Plasticité Mooney

On utilise un consistomètre oscillant tel que décrit dans la norme française NF T 43-005 (1991). La mesure de plasticité Mooney se fait selon le principe suivant : la composition à l'état cru (i.e., avant cuisson) est moulée dans une enceinte cylindrique chauffée à 100°C. Après une minute de préchauffage, le rotor tourne au sein de l'éprouvette à 2 tours/minute et on mesure le couple utile pour entretenir ce mouvement après 4 minutes de rotation. La plasticité Mooney (MS 1+4) est exprimée en "unité Mooney" (UM, avec 1 UM=0,83 Newton.mètre).

### I-2. Temps de grillage

Les mesures sont effectuées à 130°C, conformément à la norme française NF T 43-005 (1991). L'évolution de l'indice consistométrique en fonction du temps permet de déterminer le temps de grillage des compositions de caoutchouc, apprécié conformément à la norme précitée par le paramètre T5 (cas d'un grand rotor), exprimé en minutes, et défini comme étant le temps nécessaire pour obtenir une augmentation de l'indice consistométrique (exprimée en UM) de 5 unités au dessus de la valeur minimale mesurée pour cet indice.

### I-3. Essais de traction

Ces essais permettent de déterminer les contraintes d'élasticité et les propriétés à la rupture. Sauf indication différente, ils sont effectués conformément à la norme française NF T 46-002 de septembre 1988. On mesure en seconde élongation (i.e. après un cycle d'accommodation) les modules sécants nominaux (ou contraintes apparentes, en MPa) à 10% d'allongement (notés M10), 100% d'allongement (M100) et 300% d'allongement (M300). On mesure également les contraintes à la rupture (en MPa) et les allongements à la rupture (en %). Toutes ces mesures de traction sont effectuées dans les conditions normales de température et d'hygrométrie selon la norme française NF T 40-101 (décembre 1979).

Un traitement des enregistrements de traction permet également de tracer la courbe de module en fonction de l'allongement (voir figures annexées), le module utilisé ici étant le module sécant vrai mesuré en première élongation, calculé en se ramenant à la section réelle de l'éprouvette et non à la section initiale comme précédemment pour les modules nominaux.

### I-4. Propriétés dynamiques

Les propriétés dynamiques  $\Delta G^*$  et  $\tan(\delta)_{\max}$  sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib VA4000), selon la norme ASTM D 5992-96. On enregistre la réponse d'un échantillon de composition vulcanisée (éprouvette cylindrique de 4 mm d'épaisseur et de 400 mm<sup>2</sup> de

- 6 -

section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10Hz, dans les conditions normales de température (23°C) selon la norme ASTM D 1349-99. On effectue un balayage en amplitude de déformation de 0,1 à 50% (cycle aller), puis de 50% à 1% (cycle retour). Les résultats exploités sont le module complexe de cisaillement dynamique ( $G^*$ ) et le facteur de perte  $\tan \delta$ . Pour le cycle retour, on indique la valeur maximale de  $\tan \delta$  observée ( $\tan(\delta)_{\max}$ ), ainsi que l'écart de module complexe ( $\Delta G^*$ ) entre les valeurs à 0.15 et 50% de déformation (effet Payne).

## 10 II. CONDITIONS DE REALISATION DE L'INVENTION

Les compositions de caoutchouc selon l'invention sont à base d'au moins chacun des constituants suivants : (i) un (au moins un) élastomère isoprénique (composant A défini ci-après), (ii) une (au moins une) charge inorganique à titre de charge renforçante (composant B défini ci-après), et (iii) un (au moins un) POS spécifique (composant C défini ci-après) en tant qu'agent de couplage (charge inorganique/élastomère isoprénique).

Bien entendu, par l'expression composition "à base de", il faut entendre une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction *in situ* des différents constituants utilisés, certains de ces constituants de base étant susceptibles de, ou destinés à réagir entre eux, au moins en partie, lors des différentes phases de fabrication de la composition, en particulier au cours de sa vulcanisation.

### 25 II-1. Elastomère isoprénique (composant A)

Par élastomère (ou caoutchouc) "diénique", on entend de manière connue un élastomère issu au moins en partie (i.e., un homopolymère ou un copolymère) de monomères diènes c'est-à-dire de monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non.

30 Par élastomère diénique "essentiellement insaturé", on entend ici un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15% (% en moles). Dans la catégorie des élastomères diéniques "essentiellement insaturés", on entend en particulier par élastomère diénique "fortement insaturé" un élastomère diénique ayant un taux de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50%.

Ces définitions générales étant données, on entend dans la présente demande par "élastomère isoprénique", de manière connue, un homopolymère ou un copolymère d'isoprène, en d'autres termes un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les différents copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. Parmi les copolymères d'isoprène, on citera en particulier les copolymères d'isobutène-isoprène (caoutchouc butyle - IIR), d'isoprène-styrène (SIR), d'isoprène-butadiène (BIR) ou d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR).

45 Cet élastomère isoprénique est de préférence du caoutchouc naturel ou un polyisoprène de synthèse du type cis-1,4. Parmi ces polyisoprènes de synthèse, sont utilisés de préférence des

- 7 -

polyisoprènes ayant un taux (% molaire) de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%, plus préférentiellement encore supérieur à 98%.

En coupage avec l'élastomère isoprénique ci-dessus, les compositions de l'invention peuvent  
5 contenir des élastomères diéniques autres qu'isopréniques, à titre minoritaire (i.e., pour moins de 50% en poids) ou majoritaire (i.e., pour plus de 50% en poids), selon les applications visées. Elles pourraient également comporter des élastomères non diéniques, voire des polymères autres que des élastomères, par exemple des polymères thermoplastiques.

10 A titre de tels élastomères diéniques autres qu'isopréniques, on citera notamment tout élastomère diénique fortement insaturé choisi en particulier dans le groupe constitué par les polybutadiènes (BR), les copolymères de butadiène, notamment les copolymères de styrène-butadiène (SBR), et les mélanges de ces différents élastomères.

15 Si de tels élastomères diéniques autres qu'isopréniques sont utilisés, l'homme du métier du pneumatique comprendra aisément que des agents de couplage autres que le POS multifonctionnel ici décrit (POS à double liaison activée), en particulier des alkoxysilanes polysulfurés, pourront alors être avantageusement utilisés pour coupler ces élastomères diéniques complémentaires.

20 L'amélioration du couplage apportée par l'invention est particulièrement notable sur des compositions de caoutchouc dont la base élastomérique est constituée majoritairement (i.e., à plus de 50% en poids) de polyisoprène, i.e., de caoutchouc naturel ou de polyisoprène de synthèse.

25 La composition conforme à l'invention est particulièrement destinée à une bande de roulement pour pneumatique, qu'il s'agisse d'un pneumatique neuf ou usagé (rechapage), en particulier pour pneumatique destiné à des véhicules industriels ou utilitaires tels que "Poids-lourd" - i.e., métro, bus, engins de transport routier (camions, tracteurs, remorques), véhicules hors-la-  
30 route.

Dans un tel cas, le meilleur mode de réalisation connu de l'invention consiste à utiliser comme élastomère isoprénique uniquement du polyisoprène, plus préférentiellement du caoutchouc naturel. C'est pour de telles conditions que l'on a observé les meilleures performances en  
35 termes de résistance au roulement et de résistance à l'usure.

Mais l'homme du métier des pneumatiques comprendra que divers coupages entre élastomère isoprénique, notamment caoutchouc naturel, et d'autres élastomères diéniques, en particulier SBR et/ou BR, sont également possibles dans des compositions de caoutchouc conformes à  
40 l'invention utilisables par exemple pour diverses parties du pneumatique autres que sa bande de roulement, par exemple pour des flancs ou des protecteurs de pneumatiques pour véhicules de tourisme, camionnettes ou Poids-lourd, que ces coupages soient minoritaires ou majoritaires en élastomère isoprénique.



## II-2. Charge renforçante (composant B)

La charge blanche ou inorganique utilisée à titre de charge renforçante peut constituer la totalité ou une partie seulement de la charge renforçante totale, dans ce dernier cas associée par exemple à du noir de carbone.

De préférence, dans les compositions de caoutchouc conformes à l'invention, la charge inorganique renforçante constitue la majorité, i.e. plus de 50 % en poids de la charge renforçante totale, plus préférentiellement plus de 80 % en poids de cette charge renforçante totale.

Dans la présente demande, on entend par "charge inorganique renforçante", de manière connue, une charge inorganique ou minérale, quelles que soient sa couleur et son origine (naturelle ou de synthèse), encore appelée charge "blanche" ou parfois charge "claire" par opposition au noir de carbone, cette charge inorganique étant capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un agent de couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc destinée à la fabrication de pneumatiques, en d'autres termes capable de remplacer, dans sa fonction de renforcement, une charge conventionnelle de noir de carbone de grade pneumatique.

La charge inorganique renforçante est notamment une charge minérale du type silice ( $\text{SiO}_2$ ) ou alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ou un mélange de ces deux charges.

La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à  $450 \text{ m}^2/\text{g}$ , de préférence de 30 à  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ . Les silices précipitées hautement dispersibles (dites "HD") sont préférées, en particulier lorsque l'invention est mise en œuvre pour la fabrication de pneumatiques présentant une faible résistance au roulement ; par silice hautement dispersible, on entend de manière connue toute silice ayant une aptitude importante à la désagglomération et à la dispersion dans une matrice élastomérique, observable de manière connue par microscopie électronique ou optique, sur coupes fines.

Comme exemples non limitatifs de telles silices hautement dispersibles préférentielles, on peut citer la silice Perkasil KS 430 de la société Akzo, la silice BV3380 de la société Degussa, les silices Zeosil 1165 MP et 1115 MP de la société Rhodia, la silice Hi-Sil 2000 de la société PPG, les silices Zeopol 8741 ou 8745 de la Société Huber, des silices précipitées traitées telles que par exemple les silices "dopées" à l'aluminium décrites dans la demande EP 735 088.

L'alumine renforçante utilisée préférentiellement est une alumine hautement dispersible ayant une surface BET allant de 30 à  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ , plus préférentiellement entre 60 et  $250 \text{ m}^2/\text{g}$ , une taille moyenne de particules au plus égale à 500 nm, plus préférentiellement au plus égale à 200 nm, telle que décrite dans la demande EP 810 258 précitée. Comme exemples non limitatifs de telles aluminés renforçantes, on peut citer notamment les aluminés "Baikalox" "A125", "CR125", "D65CR" de la société Baikowski.

L'état physique sous lequel se présente la charge inorganique renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de microperles, de granulés, ou encore de billes.

5 Bien entendu, on entend également par charge inorganique renforçante des mélanges de différentes charges inorganiques renforçantes, en particulier de silices et/ou d'alumines hautement dispersibles telles que décrites ci-dessus.

10 Lorsque les compositions de caoutchouc de l'invention sont utilisées comme bandes de roulement de pneumatiques, la charge inorganique renforçante utilisée, en particulier s'il s'agit de silice, a de préférence une surface BET comprise entre 60 et 250 m<sup>2</sup>/g, plus préférentiellement comprise entre 80 et 200 m<sup>2</sup>/g.

15 La charge inorganique renforçante peut être également utilisée en coupage (mélange) avec du noir de carbone. Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs du type HAF, ISAF, SAF, conventionnellement utilisés dans les pneus et particulièrement dans les bandes de roulement des pneus. A titre d'exemples non limitatifs de tels noirs, on peut citer les noirs N115, N134, N234, N339, N347, N375.

20 La quantité de noir de carbone présente dans la charge renforçante totale peut varier dans de larges limites, cette quantité de noir de carbone étant préférentiellement inférieure à la quantité de charge inorganique renforçante présente dans la composition de caoutchouc.

25 Dans les compositions conformes à l'invention, en association avec la charge inorganique renforçante, on préfère utiliser un noir de carbone en faible proportion, à un taux préférentiel compris entre 2 et 20 pce, plus préférentiellement compris dans un domaine de 5 à 15 pce (parties en poids pour cent parties d'élastomère). Dans les intervalles indiqués, on bénéficie des propriétés colorantes (agent de pigmentation noire) et anti-UV des noirs de carbone, sans pénaliser par ailleurs les performances typiques apportées par la charge inorganique renforçante, à savoir faible hystérèse (résistance au roulement diminuée) et adhérence élevée  
30 tant sur sol mouillé que sur sol enneigé ou verglacé.

35 De manière préférentielle, le taux de charge renforçante totale (charge inorganique renforçante plus noir de carbone le cas échéant) est compris entre 10 et 200 pce, plus préférentiellement entre 20 et 150 pce, l'optimum étant différent selon les applications visées ; en effet, le niveau de renforcement attendu sur un pneumatique vélo, par exemple, est de manière connue nettement inférieur à celui exigé sur un pneumatique apte à rouler à grande vitesse de manière soutenue, par exemple un pneu moto, un pneu pour véhicule de tourisme ou pour véhicule utilitaire tel que Poids lourd.

40 Pour les bandes de roulement de pneumatiques aptes à rouler à grande vitesse, la quantité de charge inorganique renforçante, en particulier s'il s'agit de silice, est de préférence comprise entre 30 et 120 pce, plus préférentiellement comprise entre 40 et 100 pce.

45 On comprendra que lorsque le seul élastomère diénique présent dans la composition conforme à l'invention est un élastomère isoprénique, l'abréviation "pce" peut être alors remplacée par "pci" (parties en poids pour cent parties d'élastomère isoprénique).

Dans le présent exposé, la surface spécifique BET est déterminée de manière connue, selon la méthode de Brunauer-Emmett-Teller décrite dans "The Journal of the American Chemical Society" Vol. 60, page 309, février 1938 et correspondant à la norme française NF T 45-007 (novembre 1987) ; la surface spécifique CTAB est la surface externe déterminée selon la même norme NF T 45-007.

Enfin, l'homme du métier comprendra que, à titre de charge équivalente de la charge inorganique renforçante décrite dans le présent paragraphe, pourrait être utilisée une charge renforçante du type organique, notamment un noir de carbone pour pneumatique, recouvert au moins en partie d'une couche inorganique nécessitant quant à elle l'utilisation d'un agent de couplage pour assurer la liaison avec l'élastomère.

### II-3. Agent de couplage (composant C)

De manière connue, comme déjà expliqué précédemment, un agent de couplage (charge inorganique/élastomère diénique) est un composé porteur d'au moins deux fonctions, notées ici "Y" et "X", lui permettant de pouvoir se greffer, d'une part sur la charge inorganique renforçante au moyen de la fonction Y, d'autre part sur l'élastomère diénique au moyen de la fonction X.

L'agent de couplage (composant C) utilisé dans les compositions de caoutchouc conformes à l'invention est un POS au moins bifonctionnel comportant par molécule, greffés sur ses atomes de silicium, d'une part au moins une fonction hydroxyle ou hydrolysable (ci-après radical ou fonction "Y") lui permettant de se greffer sur la charge inorganique renforçante, d'autre part, et c'est là la caractéristique essentielle de ce POS pour l'application visée, au moins un groupe porteur d'au moins une double liaison éthylénique activée (ci-après radical ou fonction "X") lui permettant de se greffer sur l'élastomère isoprénique.

On décrit ci-après en détail ces fonctions ou radicaux X et Y avant de développer les structures préférentielles possibles pour le composant C.

Le radical X est le groupement porteur de la double liaison Carbone-Carbone activée destinée à se greffer sur l'élastomère isoprénique lors de l'étape de vulcanisation, par formation d'une liaison covalente avec ce dernier.

On rappelle que de manière connue, une liaison "activée" est une liaison rendue plus apte à réagir (en l'occurrence, ici, avec l'élastomère isoprénique).

La double liaison éthylénique ( $>C=C<$ ) du radical X est de préférence activée par la présence d'un groupe électro-attracteur adjacent, c'est-à-dire fixé sur un des deux atomes de carbone de la double liaison éthylénique. On rappelle que, par définition, un groupe "électro-attracteur" est un radical ou groupe fonctionnel susceptible d'attirer les électrons à lui-même plus que ne le ferait un atome d'hydrogène s'il occupait la même place dans la molécule considérée.

Ce groupe électro-attracteur ou "activant" est de préférence choisi parmi les radicaux porteurs d'au moins une des liaisons C=O, C=C, C≡C, OH, OR (R alkyle) ou OAr (Ar aryle), ou d'au moins un atome de soufre et/ou d'azote, ou d'au moins un halogène.

- 5 On citera plus préférentiellement un groupe activant choisi parmi les radicaux acyles (-COR), carbonyles (>C=O), carboxyle (-COOH), carboxy-esters (-COOR), carbamyles (-CO-NH<sub>2</sub> ; -CO-NH-R ; -CO-N-R<sub>2</sub>), alkoxy (-OR), aryloxy (-OAr), hydroxy (-OH), alcényles (-CH=CHR), alcynyles (-C≡CR), naphthyle (C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>-), phényle (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-), les radicaux porteurs d'au moins un atome de soufre (S) et/ou d'azote (N), ou d'au moins un halogène.

10

A titre d'exemples particuliers d'un tel groupe activant, on peut mentionner notamment, outre ceux déjà cités, les radicaux acétyle, propionyle, benzoyle, toluyle, formyle, méthoxycarbonyle, éthoxycarbonyle, méthylcarbamyle, éthylcarbamyle, benzylcarbamyle, phénylcarbamyle, diméthylcarbamyle, diéthylcarbamyle, dibenzylcarbamyle, diphénylcarbamyle, méthoxy, éthoxy, phénoxy, benzyloxy, vinyle, isopropényle, isobutényle, éthyne, xylol, tolyl, méthylthio, éthylthio, benzylthio, phénylthio, thiocarbonyle, thiurame, sulfinyles, sulfonyles, thiocyanato, amino, toluidino, xylidino, cyano, cyanato, isocyanato, isothiocyano, hydroxyamino, acétamido, benzamido, nitroso, nitro, azo, hydrazo, hydrazino, azido, uréido, les radicaux porteurs d'au moins un atome de chlore ou de brome.

20

Plus préférentiellement encore, le groupe électro-attracteur est choisi parmi les carbonyles, carboxyles, carboxy-esters, les radicaux porteurs de soufre et/ou d'azote avec une racine carbonyle. On utilise tout particulièrement un POS dont la double liaison éthylénique est activée par un radical adjacent porteur d'au moins une liaison (C=O).

25

La fonction Y est une fonction hydroxyle ou une fonction hydrolysable fixée sur un atome de silicium du POS, notamment une fonction alkoxy (OR<sup>1</sup>) dans laquelle R<sup>1</sup> est un groupe hydrocarboné monovalent, linéaire ou ramifié, comportant de préférence de 1 à 15 atomes de carbone.

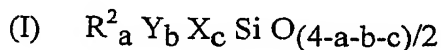
30

En d'autres termes, conviennent particulièrement des fonctions Y choisies parmi les fonctions dites "hydroxysilyle" (≡Si-OH) ou "alkoxysilyle" (≡Si-OR<sup>1</sup>) ; ce radical R<sup>1</sup> comportant de 1 à 15 atomes de carbone est plus préférentiellement choisi parmi les alkyles, alkoxyalkyles, cycloalkyles et aryles, en particulier parmi les alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, les alkoxyalkyles en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, les cycloalkyles en C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> et le phényle.

35

Des POS multifonctionnels utilisables dans les compositions de l'invention sont notamment des POS constitués de motifs siloxyle, identiques ou différents, de formule (I) qui suit :

40



dans laquelle :

- a, b et c sont chacun des entiers ou fractionnaires de 0 à 3;
- 45 - les radicaux R<sup>2</sup>, identiques ou différents s'ils sont plusieurs, représentent un radical hydrocarboné monovalent;

- 12 -

- les radicaux Y, identiques ou différents s'ils sont plusieurs, représentent un groupe hydroxyle ou hydrolysable tel que précédemment défini, capable de se lier à la charge inorganique renforçante;
- les radicaux X, identiques ou différents s'ils sont plusieurs, représentent le groupe porteur de la double liaison éthylénique activée tel que précédemment défini, capable de se lier à l'élastomère isoprénique,

avec la réserve que :

- $0 < (a+b+c) \leq 3$  ;
- au moins un radical X et au moins un radical Y sont présents dans la molécule de polysiloxane.

La notation simplifiée utilisée dans la formule (I) ci-dessus est bien connue de l'homme du métier dans le domaine des polyorganosiloxanes ; elle englobe les différentes formules particulières possibles pour les motifs siloxyle, quels que soient notamment leur taux de fonctionnalisation, leur position sur la chaîne polysiloxane (le long de la chaîne ou en bout(s) de chaîne) ou la nature du POS (par exemple linéaire, branché ou cyclique).

Ce POS de formule (I) est donc un copolymère, statistique, séquencé ou à blocs, branché, linéaire ou cyclique, comportant au moins les deux fonctions Y et X ci-dessus définies sur la chaîne polysiloxane, que ce soit le long de la chaîne ou en bout(s) de chaîne.

Dans la formule (I) ci-dessus, on comprendra que les radicaux  $R^2$  peuvent être identiques ou différents à l'intérieur d'un même motif siloxyle (lorsque plusieurs d'entre eux sont présents sur ce même motif), ou identiques ou différents d'un motif siloxyle à l'autre. Il en est de même pour les radicaux Y et X.

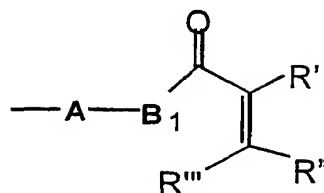
Les radicaux  $R^2$  sont de préférence choisis parmi les alkyles, linéaires ou ramifiés, en  $C_1$ - $C_6$  et les cycloalkyles en  $C_5$ - $C_8$ , en particulier parmi méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, n-pentyle, cyclohexyle et/ou parmi les aryles, en particulier le phényle. Plus préférentiellement, les radicaux  $R^2$  sont des radicaux méthyle.

Les radicaux Y sont de préférence choisis dans le groupe constitué par l'hydroxyle (OH) et les alkoxyles en  $C_1$ - $C_6$ , notamment méthoxyle, éthoxyle, propoxyle ou isopropoxyle, ou un mélange de ces hydroxyle ou alkoxyles. Plus préférentiellement, les radicaux Y sont choisis parmi hydroxyle, méthoxyle, éthoxyle et les mélanges de ces radicaux.

A titre d'exemples préférentiels de radicaux X, on citera ceux de formules (X/a), (X/b) ou (X/c) ci-après :

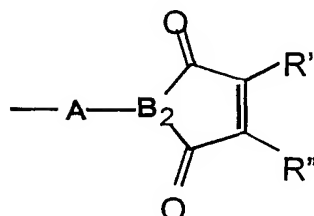
- 13 -

(X/a)

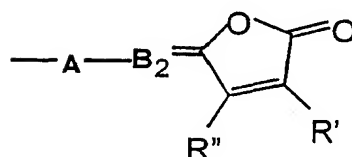


5

(X/b)



(X/c)



10

dans lesquelles:

- B<sub>1</sub> est O, NH, N-alkyl, N-aryl en particulier N-phényl, S, CH<sub>2</sub>, CH-alkyl ou CH-aryl en particulier CH-phényl;
- B<sub>2</sub> est N, CH, C-alkyl ou C-aryl en particulier C-phényl;
- les radicaux R', R'' et R''', identiques ou différents entre eux, représentent l'hydrogène, un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, substitué ou non substitué, un radical cyano, un halogène ou un aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, substitué ou non substitué, en particulier un phényle, R'' et/ou R''' (i.e., l'un quelconque de ces radicaux ou les deux) pouvant représenter en plus un groupe monovalent COOH ou un groupe dérivé de type ester ou amide;
- le groupe divalent A est destiné à assurer la liaison avec la chaîne polysiloxane.

15

20

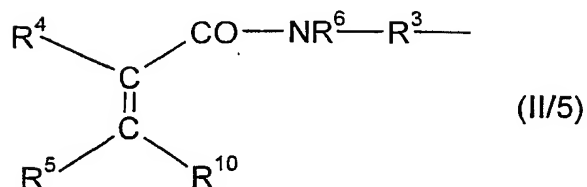
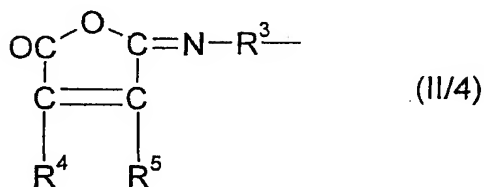
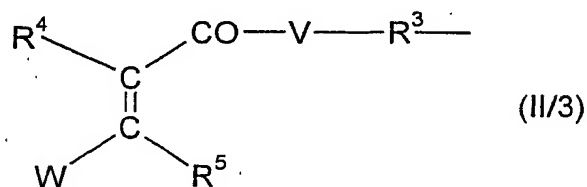
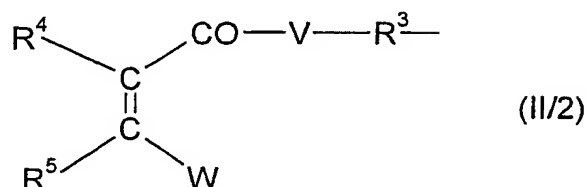
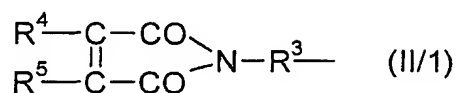
25

30

On note que les "rotules" B<sub>1</sub> et B<sub>2</sub> ont pour rôle d'assurer la liaison entre le groupement A et la double liaison activée. Le point commun aux trois structures ci-dessus est la présence d'une double liaison éthylénique (>C=C<) activée par au moins un groupement carbonyle (>C=O) adjacent. Le groupe A, substitué ou non substitué, est de préférence un radical hydrocarboné, saturé ou non saturé, comportant de 1 à 18 atomes de carbone, ledit groupe A pouvant être interrompu par au moins un hétéroatome (comme par exemple O ou N) ou au moins un groupement divalent comprenant au moins un hétéroatome (comme par exemple O ou N); conviennent notamment des groupements alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ou des groupements arylène en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, plus particulièrement des alkylènes en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, notamment en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, en particulier le propylène.

- 14 -

A titre d'exemples préférentiels de telles structures, on citera en particulier celles de formules (II) qui suivent :



formules dans lesquelles :

- le symbole V représente un radical divalent -O- ou -NR<sup>6</sup>- ;
- le symbole W représente un groupe monovalent COOR<sup>7</sup> ou un groupe monovalent CONR<sup>8</sup>R<sup>9</sup> ;
- R<sup>3</sup> est un radical divalent alkylène, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 15 atomes de carbone dont la valence libre est portée par un atome de carbone et est reliée à un atome de silicium, ledit radical R<sup>3</sup> pouvant être interrompu au sein de la chaîne alkylène par au

moins un hétéroatome (comme O ou N) ou au moins un groupement divalent comprenant au moins un hétéroatome (comme O ou N) ;

- les symboles  $R^4$  et  $R^5$ , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical cyano ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone,  $R^5$  pouvant représenter en plus un groupe monovalent  $\text{COOR}^7$  ;
- les symboles  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  et  $R^{10}$ , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou un radical phényle, les symboles  $R^8$  et  $R^9$  pouvant, en plus, former ensemble et avec l'atome d'azote, auquel ils sont liés, un cycle unique saturé ayant de 3 à 8 atomes de carbone dans le cycle.

Lorsque  $R^3$  est interrompu au sein de la chaîne alkylène par au moins un hétéroatome, l'hétéroatome est présent sous forme d'un reste divalent choisi de préférence parmi -O-, -CO-, -CO-O-, -COO-cyclohexylène (éventuellement substitué par un radical OH)-, -O-alkylène (linéaire ou ramifié en  $\text{C}_2\text{-C}_6$ , éventuellement substitué par un radical OH ou  $\text{COOH}$ )-, -O-CO-alkylène (linéaire ou ramifié en  $\text{C}_2\text{-C}_6$ , éventuellement substitué par un radical OH ou  $\text{COOH}$ )-, -CO-NH-, -O-CO-NH-, et -NH-alkylène (linéaire ou ramifié en  $\text{C}_2\text{-C}_6$ )-CO-NH- ;  $R^3$  représente encore un radical aromatique choisi parmi -phénylène(ortho, méta ou para)-alkylène (linéaire ou ramifié en  $\text{C}_2\text{-C}_6$ )-, -phénylène(ortho, méta ou para)-O-alkylène (linéaire ou ramifié en  $\text{C}_2\text{-C}_6$ )-, -alkylène (linéaire ou ramifié en  $\text{C}_2\text{-C}_6$ )-phénylène(ortho, méta ou para)-alkylène (linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1\text{-C}_6$ )-, et -alkylène (linéaire ou ramifié en  $\text{C}_2\text{-C}_6$ )-phénylène(ortho, méta ou para)-O-alkylène (linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1\text{-C}_6$ )-.

$R^4$  et  $R^5$  sont de préférence choisis parmi hydrogène, chlore, méthyle, éthyle, n-propyle, n-butyle,  $R^5$  pouvant représenter en plus un groupe  $\text{COOR}^7$  où le radical  $R^7$  est choisi parmi hydrogène, méthyle, éthyle, n-propyle, n-butyle.

$R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  et  $R^{10}$  sont de préférence choisis parmi l'hydrogène et les radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, n-butyle, les symboles  $R^8$  et  $R^9$  pouvant, en plus, former ensemble et avec l'atome d'azote un cycle pyrrolidinyle ou pipéridyle.

Un point commun aux cinq structures ci-dessus est la présence d'une double liaison éthylénique ( $>\text{C}=\text{C}<$ ) activée par au moins un groupement carbonyle ( $>\text{C}=\text{O}$ ) adjacent.

Dans ces formules (II/1 à II/5), les caractéristiques suivantes sont plus préférentiellement vérifiées:

- $R^3$  représente un radical alkylène choisi parmi  $-(\text{CH}_2)_2-$  ;  $-(\text{CH}_2)_3-$  ;  $-(\text{CH}_2)_4-$  ;  $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)-$  ;  $-(\text{CH}_2)_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2-$  ;  $-(\text{CH}_2)_3\text{-O}-(\text{CH}_2)_3-$  ;  $-(\text{CH}_2)_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2-$  ;  $-(\text{CH}_2)_3\text{-O-CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{-CH}_2-$  ; plus particulièrement  $R^3$  est choisi parmi  $-(\text{CH}_2)_2-$  ou  $-(\text{CH}_2)_3-$  ;
- $R^4$  et  $R^5$  sont choisis parmi un atome d'hydrogène, de chlore ou les radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, n-butyle, plus particulièrement l'hydrogène ou le méthyle,  $R^5$  pouvant représenter en plus un groupe  $\text{COOR}^7$  où  $R^7$  représente l'hydrogène ou le méthyle ;
- $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  et  $R^{10}$  sont choisis parmi hydrogène et méthyle,  $R^8$  et  $R^9$  pouvant, en plus, former ensemble et avec l'atome N un cycle pipéridyle.



Plus préférentiellement encore, les POS des compositions de l'invention vérifient au moins l'une des caractéristiques suivantes:

- 5       - c est égal à 0 ou 1;
- le taux de motifs  $R^{11}SiO_{3/2}$  (motifs notés "T" dans la chimie des silicones) - où  $R^{11}$  est choisi parmi les radicaux répondant aux définitions de  $R^2$ , Y et X - ce taux étant exprimé par le nombre, par molécule, de ces motifs pour 100 atomes de silicium, est inférieur ou égal à 30 %, de préférence inférieur ou égal à 20 %;
- 10       - le taux de fonctions Y, exprimé par le nombre, par molécule, de fonctions Y pour 100 atomes de silicium, est au moins de 0,8 %, et, de préférence, se situe dans l'intervalle allant de 1 à 100 % ;
- le taux de fonctions X, exprimé par le nombre, par molécule, de fonctions X pour 100 atomes de silicium, est au moins de 0,4 %, et, de préférence, se situe dans l'intervalle
- 15       allant de 0,8 à 100 %.

Etant donné les valeurs que peuvent prendre les symboles a, b et c et des précisions ci-dessus relatives au radical  $R^{11}$ , on comprendra que les POS multifonctionnels de formule (I) peuvent présenter notamment soit une structure linéaire soit une structure cyclique, soit un mélange de

20 ces structures, ces structures pouvant présenter en outre une certaine quantité molaire de ramifications (motifs "T").

Compte tenu des significations données ci-avant à propos des radicaux X, on doit aussi comprendre qu'un POS multifonctionnel conforme à la formule (I) peut être porteur

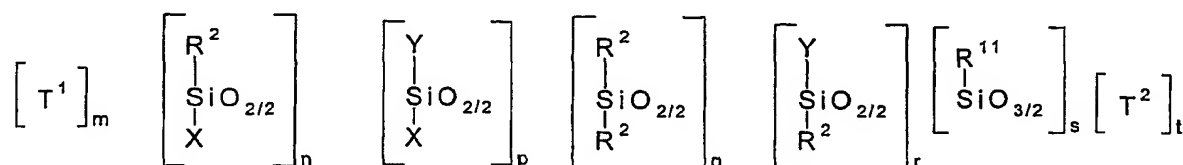
25 notamment :

- outre de fonction(s) maléimide (II/1), isomaléimide (II/4) et acrylamide (II/5) ;
- de fonction(s) acide maléamique et/ou acide fumaramique, lorsque, dans les formules (II/2) et/ou (II/3), le symbole  $V = -NR^6-$  et le symbole  $W = COOR^7$  où  $R^7 = H$  ;
- 30       - de fonction(s) ester maléique et/ou ester fumarique, lorsque, dans les formules (II/2) et/ou (II/3), le symbole  $V = -O-$  et le symbole  $W = COOR^7$  où  $R^7$  est différent de H ;
- de fonction(s) ester maléamique et/ou ester fumaramique, lorsque, dans les formules (II/2) et/ou (II/3), soit le symbole  $V = NR^6-$  et le symbole  $W = COOR^7$  où  $R^7$  est différent de H, soit le symbole  $V = -O-$  et le symbole  $W = CONR^8R^9$  ;
- 35       - de fonction(s) amide maléique et/ou amide fumarique, lorsque, dans les formules (II/2) et/ou (II/3), le symbole  $V = -NR^6-$  et le symbole  $W = CONR^8R^9$ .

A titre d'exemples préférentiels de POS de formule (II) répondant aux définitions ci-dessus, on citera en particulier des POS essentiellement linéaires et répondant à la formule moyenne (III)

40 suivante :

- 17 -



(III)

dans laquelle :

- les symboles  $R^1$ ,  $R^2$ , X et Y sont tels que définis supra ;
- les symboles  $R^{11}$  sont choisis parmi  $R^2$ , X et Y ;
- 5 - les symboles  $T^1$  sont choisis parmi les motifs  $HO_{1/2}$  et  $R^1O_{1/2}$  ;
- les symboles  $T^2$ , identiques ou différents des symboles  $T^1$ , sont choisis parmi les motifs  $HO_{1/2}$ ,  $R^1O_{1/2}$  et le motif  $(R^2)_3SiO_{1/2}$  ;
- les symboles m, n, p, q, r, s et t représentent chacun des nombres entiers ou fractionnaires qui répondent aux conditions cumulatives suivantes :

- m et t sont différents de zéro et leur somme est égale à  $2 + s$  ;
- n, p, q et r se situent dans l'intervalle allant de 0 à 100 ;
- s se situe dans l'intervalle allant de 0 à 75 ;
- quand  $n = 0$ , p est différent de zéro et quand  $p = 0$ , n est différent de zéro ;
- la somme  $(n+p+q+r+s+t)$  - donnant le nombre total d'atomes de silicium - se situe dans l'intervalle allant de 2 à 250 ;
- le rapport  $100 s / (n+p+q+r+s+t)$  - donnant le taux de motifs "T" - est au plus égal à 30, de préférence au plus égal à 20 ;
- le rapport  $100 (m+p+r+s[\text{quand } R^{11} = Y] + t) / (n+p+q+r+s+t)$  - donnant le taux de fonctions Y (apportées par les motifs représentés par les symboles  $T^1$ ,  $T^2$  et Y) - est égal ou supérieur à 1, de préférence compris dans un domaine de 4 à 100 ;
- le rapport  $100 (n+p+s[\text{quand } R^{11} = X]) / (n+p+q+r+s+t)$  - donnant le taux de fonctions X - est égal ou supérieur à 1, de préférence compris dans un domaine de 2 à 100.

A titre de composants C qui sont plus préférentiellement utilisés, on citera ceux comprenant les oligomères et les polymères notés POS/1 essentiellement linéaires qui répondent à la formule (III) ci-dessus et dans laquelle (on parlera alors, en abrégé, dans ce cas, de polymères POS/1 de type imide) :

- les fonctions X, identiques ou différentes, sont choisies parmi les radicaux de formules (II/1), (II/2), (II/3) et leurs mélanges, avec les conditions selon lesquelles:
  - au moins une des fonctions X répond à la formule (II/1) ;
  - $R^5$  est différent d'un groupe  $COOR^7$  ;
  - dans les formules (II/2) et (II/3), le symbole  $V = -NR^6-$  où  $R^6 = H$ ,  $R^5$  est différent d'un groupe  $COOR^7$  et le symbole  $W = COOR^7$  où  $R^7 = H$  ;
  - au moins une des fonctions X répond à la formule (II/1) ;
  - quand, le cas échéant, on a un mélange de fonction(s) X de formule (II/1) avec des fonctions X de formules (II/2) et/ou (II/3), la fraction molaire de fonctions X de

formules (II/2) et/ou (II/3) dans l'ensemble des fonctions X est en moyenne égale ou inférieure à 12 % en mole et, de préférence égale ou inférieure à 5 % en mole ;

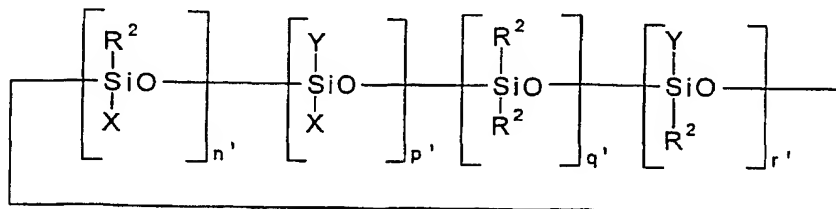
- les symboles m, n, p, q, r, s et t répondent aux conditions cumulatives suivantes :

- $m + t = 2 + s$  ;
- n se situe dans l'intervalle allant de 0 à 50 ;
- p se situe dans l'intervalle allant de 0 à 20 ;
- quand  $n = 0$ , p est au moins égal à 1 et quand  $p = 0$ , n est au moins égal à 1 ;
- q se situe dans l'intervalle allant de 0 à 48 ;
- r se situe dans l'intervalle allant de 0 à 10 ;
- s se situe dans l'intervalle allant de 0 à 1 ;
- la somme  $(n+p+q+r+s+t)$  - donnant le nombre total d'atomes de silicium - se situe dans l'intervalle allant de 2 à 50 ;
- le rapport  $100 s / (n+p+q+r+s+t)$  - donnant le taux de motifs "T" - est inférieur ou égal à 10 ;
- le rapport  $100 (m+p+r+s[\text{quand } R^{11}=Y]+t) / (n+p+q+r+s+t)$  - donnant le taux de fonctions Y (apportées par les motifs représentés par les symboles  $T^1$ ,  $T^2$  et Y) - est compris dans un domaine de 4 à 100, de préférence de 10 à 100 ;
- le rapport  $100 (n+p+s[\text{quand } R^{11}=X]) / (n+p+q+r+s+t)$  - donnant le taux de fonctions X - est compris dans un domaine de 10 à 100, de préférence de 20 à 100.

Comme autres composants C plus préférentiellement utilisés, on citera également ceux comprenant les oligomères et les polymères notés POS/2 essentiellement linéaires qui répondent à la formule (III) et dans laquelle (on parlera alors, en abrégé, dans ce cas, de polymères POS/2 de type acide ou ester):

- les symboles  $T^2$ , identiques ou différents des symboles  $T^1$ , sont choisis parmi le motif  $HO_{1/2}$  et le motif  $R^1O_{1/2}$  ;
- les fonctions X, identiques ou différentes, sont choisies parmi les radicaux de formules (II/2), (II/3) et leurs mélanges, où d'une part le symbole  $V = -NR^6-$ ,  $R^5$  est différent d'un groupe  $COOR^7$  et soit  $R^7$  est H (POS/2 de type acide) soit  $R^7$  est différent de H (POS/2 de type ester) ;
- les symboles m, n, p, q, r, s et t répondent aux conditions cumulatives énoncées ci-dessus pour les POS/1 de type imide.

Sont compris également dans la portée de l'invention des POS cycliques possédant la formule moyenne suivante (III'):



(III')

dans laquelle :

- les symboles  $n'$ ,  $p'$ ,  $q'$  et  $r'$  représentent chacun des nombres entiers ou fractionnaires qui répondent aux conditions cumulatives suivantes :

- $n'$ ,  $p'$  et  $q'$  se situent dans l'intervalle allant de 0 à 9 ;
- quand  $n' = 0$ ,  $p'$  est au moins égal à 1 ;
- 5      • quand  $p' = 0$ ,  $n'$  et  $r'$  sont chacun au moins égal à 1 ;
- $r'$  se situe dans l'intervalle de 0 à 2 ;
- la somme  $(n' + p' + q' + r')$  se situe dans l'intervalle de 3 à 10 ;
- le rapport  $100 (p' + r') / (n' + p' + q' + r')$  - donnant le taux de fonctions Y - est compris dans un domaine de 4 à 100 ;
- 10      • le rapport  $100 (n' + p') / (n' + p' + q' + r')$  - donnant le taux de fonctions X - est compris dans un domaine de 10 à 100,

ces POS multifonctionnels cycliques pouvant être utilisés en mélange avec les POS essentiellement linéaires de formule (III) précédente.

15

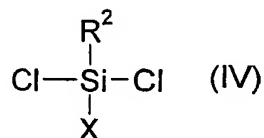
Les POS multifonctionnalisés porteurs des fonctions X de formule (II), ceux de formule (III) ou (III') supra peuvent être préparés selon une voie de synthèse faisant intervenir notamment :

- 20      - une réaction d'hydrolyse et de condensation d'un dihalogénosilane ou d'un dialkoxysilane porteurs d'une fonction X, en présence éventuellement d'un dihalogénosilane ou d'un dialkoxysilane ;
- une réaction de condensation entre un organosilane porteur d'une fonction X et d'au moins deux fonctions Y, et un POS linéaire  $\alpha, \omega$ -dihydroxylé ;
- 25      - une réaction de redistribution et d'équilibration entre un organosilane porteur d'une fonction X et d'au moins deux fonctions Y et/ou halogéno, et un organocyclosiloxane pouvant éventuellement porté une ou plusieurs fonctions Y dans la chaîne ;
- une réaction de couplage entre un organosilane porteur d'une fonction X et d'au moins deux fonctions Y, et un polysilazane ;
- 30      - une réaction de couplage entre un POS précurseur, linéaire ou cyclique, porteur d'au moins une fonction Y et fonctionnel avec au moins un motif attaché à un atome de silicium notamment de type -alkylène (linéaire ou ramifié en  $C_2-C_6$ )-OH, -alkylène (linéaire ou ramifié en  $C_2-C_6$ )-NR<sup>6</sup>H ou -alkylène (linéaire ou ramifié en  $C_2-C_6$ )-COOH, et un composé réactif capable de réagir avec le (ou les) motif(s) précité(s) pour donner naissance à la fonction X souhaitée ;
- 35      - une réaction d'estérification d'un POS, linéaire ou cyclique, porteur d'au moins une fonction Y et d'au moins une fonction X de formule (II/2) ou (II/3) où le symbole W représente un groupe COOH.

Plus précisément, on peut préparer ces POS par un procédé qui consiste par exemple :

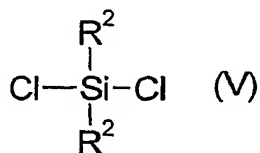
40

- (a) à hydrolyser en milieu aqueux un organosilane de formule :



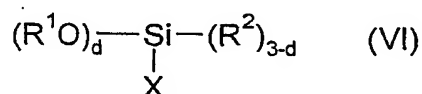
- 20 -

où les symboles  $R^2$  et X ont les définitions données supra, en opérant éventuellement en présence d'un organosilane de formule :



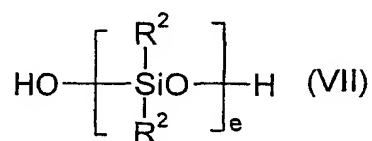
- 5 Un tel procédé est bien adapté pour préparer des POS multifonctionnels de formule (III) où les symboles  $T^1$  et  $T^2$  représentent, l'un et l'autre, le motif  $HO_{1/2}$  et où d'une part  $p = r = s = 0$  et d'autre part  $q$  est soit égal à zéro [quand on hydrolyse le silane (IV) en absence du silane (V)], soit un nombre différent de zéro [quand on hydrolyse le silane (IV) en présence du silane (V)]. En ce qui concerne la manière pratique de mettre en œuvre ce procédé, on se reportera pour
- 10 plus de détails au contenu de FR-A-2.514.013 ;

- (b) à condenser, éventuellement en présence d'un catalyseur à base par exemple d'un carboxylate d'étain, un organosilane de formule :



15

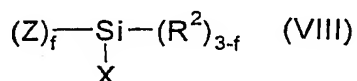
dans laquelle les symboles  $R^1$ ,  $R^2$  et X sont tels que définis supra et  $d$  est un nombre choisi parmi 2 ou 3, avec un POS de formule :



- 20 dans laquelle le symbole  $R^2$  est tel que défini supra et  $e$  est un nombre entier ou fractionnaire allant de 2 à 50. Un tel procédé est bien adapté pour préparer des POS multifonctionnels de formule (III) où les symboles  $T^1$  et  $T^2$  représentent un mélange de motifs  $HO_{1/2}$  avec des motifs  $R^1O_{1/2}$  et où les symboles  $p$ ,  $r$  et  $s$  peuvent être différents de zéro quand  $d = 3$ , tandis que, quelle que soit la valeur de  $d$ ,  $q$  est différent de zéro. En ce qui concerne la manière
- 25 pratique de mettre en œuvre ce procédé, on peut se reporter pour plus de détails au contenu de US-A-3.755.351 ;

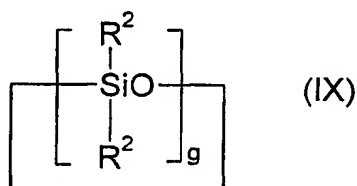
- (c) à réaliser une réaction de redistribution et équilibration, en présence d'un catalyseur approprié et d'eau, entre d'une part un organosilane de formule :

30



- 21 -

dans laquelle le symbole  $R^2$  et X sont tels que définis supra, le symbole Z est choisi parmi les radicaux hydroxyle,  $R^1O$  et halogéno (comme par exemple le chlore) et f est un nombre entier choisi parmi 2 ou 3, et d'autre part un organocyclosiloxane de formule :



5

dans laquelle les symboles  $R^2$  sont tels que définis supra et g est un nombre entier allant de 3 à 8, et éventuellement un POS dihydroxylé de formule (VII). Un tel procédé est bien adapté pour préparer des POS de formule (III) où les symboles  $T^1$  et  $T^2$  représentent les motifs  $HO_{1/2}$  et le symbole q est différent de zéro.

10

Les agents de couplage ou composants C qui sont préférentiellement utilisés dans le cadre de l'invention sont des POS/1 de type imide.

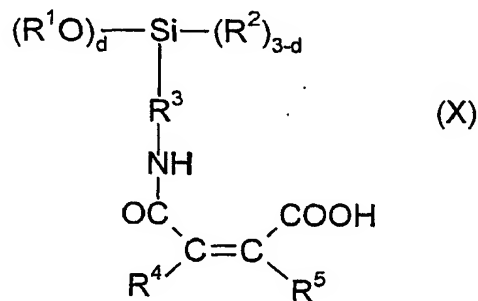
Un premier mode opératoire avantageux pour préparer de tels POS dans la formule (III) desquels le symbole q est égal à zéro consiste à réaliser les étapes (d1) et (d2) suivantes :

15

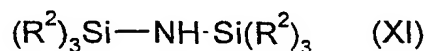
- (d1) on fait réagir :

- un organosilane de formule (VI) où le symbole X représente la fonction de formule (II/2) où  $V = -NR^6$  avec  $R^6 = H$ ,  $R^5$  est différent d'un groupe  $COOR^7$  et  $W = COOR^7$  avec  $R^7 = H$ , c'est-à-dire un organosilane de formule :

20



- avec un disilazane de formule :



25

formule dans laquelle les symboles  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  et  $R^5$  sont tels que définis supra et d est un nombre entier choisi parmi 2 ou 3,

- cette réaction étant effectuée en présence d'un catalyseur, supporté ou non sur une matière minérale (comme par exemple une matière siliceuse), à base d'au moins un acide de Lewis,

30

en opérant à la pression atmosphérique et à une température se situant dans l'intervalle allant de la température ambiante (23°C) à 150°C, et, de préférence, allant de 60°C à 120°C ;

- 5 • (d2) on procède à la stabilisation du milieu réactionnel obtenu par traitement de ce dernier avec au moins un halogénosilane de formule  $(R^2)_3Si\text{-halogéno}$  où le reste halogéno est choisi de préférence parmi un atome de chlore ou brome, en opérant en présence d'au moins une base organique non nucléophile et non réactive vis-à-vis de la fonction imide formée in situ au cours de l'étape (d1).

10

Le disilazane est utilisé en quantité au moins égale à 0,5 mole pour 1 mole d'organosilane de départ et, de préférence, allant de 1 à 5 moles pour 1 mole d'organosilane.

15

L'acide de Lewis préféré est  $ZnCl_2$  et/ou  $ZnBr_2$  et/ou  $ZnI_2$ . Il est utilisé en quantité au moins égale à 0,5 mole pour 1 mole d'organosilane et, de préférence, allant de 1 à 2 moles pour 1 mole d'organosilane.

20

La réaction est conduite en milieu hétérogène, de préférence en présence d'un solvant ou d'un mélange de solvants commun(s) aux réactifs organosiliciques. Les solvants préférés sont du type polaire aprotique comme par exemple le chlorobenzène, le toluène, le xylène, l'hexane, l'octane, le décane. Les solvants plus préférentiellement retenus sont le toluène et le xylène.

25

Ce procédé (d) peut être mis en œuvre en suivant tout mode opératoire connu en soi. Un mode opératoire qui convient bien est le suivant : dans un premier temps, le réacteur est alimenté avec l'acide de Lewis, puis on coule progressivement une solution de l'organosilane dans tout ou partie du (ou des) solvant(s) ; dans un second temps, on porte le mélange réactionnel à la température choisie, puis on coule le disilazane qui peut éventuellement être engagé sous forme de solution dans une partie du (ou des) solvant(s) ; puis dans un troisième temps, le mélange réactionnel obtenu est traité avec au moins un halogénosilane en présence d'une ou

30

plusieurs base(s) organique(s) en vue de sa stabilisation ; et finalement dans un quatrième temps, le milieu réactionnel stabilisé est filtré pour éliminer l'acide de Lewis et le sel formé in situ lors de la stabilisation, puis il est soumis à une dévolatilisation sous pression réduite pour éliminer le (ou les) solvant(s).

35

A propos de l'étape (d2) de stabilisation, le (ou les) halogénosilane(s) est (sont) utilisé(s) en quantité au moins égale à 0,5 mole pour 1 mole d'organosilane de départ et, de préférence, allant de 0,5 à 1,5 moles pour 1 mole d'organosilane. S'agissant des bases organiques, celles qui sont préférées sont en particulier des amines aliphatiques tertiaires (comme par exemple la N-méthylmorpholine, la triéthylamine, la triisopropylamine) et des amines cycliques encombrées (comme par exemple les tétraalkyl-2,2,6,6 pipéridines). La (les) base(s) organique(s) est (sont) utilisée(s) en quantité au moins égale à 0,5 mole pour 1 mole d'organosilane de départ et, de préférence, allant de 0,5 à 1,5 moles pour 1 mole d'organosilane.

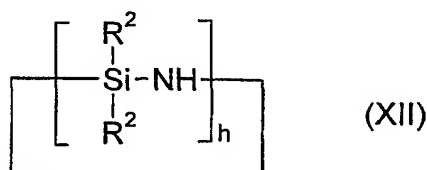
40

45

Un second mode opératoire - ci-après procédé (e) - avantageux pour préparer de tels POS dans la formule (III) desquels le symbole q est différent de zéro consiste à réaliser la seule étape

- 23 -

(d1) définie précédemment, mais dans laquelle le disilazane de formule (XI) a été remplacé par un polysilazane cyclique de formule :

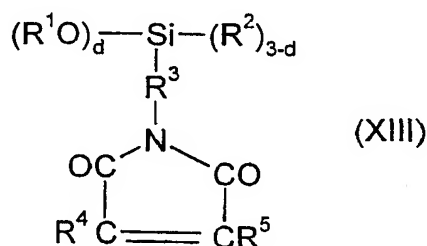


dans laquelle les symboles  $\text{R}^2$  sont tels que définis supra et  $h$  est un nombre entier allant de 3 à 8.

Ce second procédé peut être mis en œuvre en utilisant le mode opératoire qui convient bien, présenté ci-avant à propos de la mise en œuvre du procédé (d), et reposant sur la réalisation des seuls premier temps, second temps et quatrième temps dont on a parlé ci-avant. A noter cependant que le polysilazane est utilisé en quantité au moins égale à 0,5/h mole pour 1 mole d'organosilane de départ et, de préférence, allant de 1/h à 5/h moles pour 1 mole d'organosilane ( $h$  étant le nombre de motifs silazane dans le polysilazane de formule (XII)).

La réalisation des procédés (d) et (e), comme celle des procédés (f), (g) et (h) qui sont présentés plus loin dans le présent mémoire, conduit à l'obtention d'un agent de couplage ou composant C qui peut se présenter sous la forme d'un POS multifonctionnel à l'état pur ou sous la forme d'un mélange d'un POS multifonctionnel avec une quantité pondérale variable (généralement bien inférieure à 50 % dans le mélange) d'un autre (ou d'autres) composé(s) qui peut (peuvent) consister par exemple dans :

- (i) une petite quantité de l'organosilane de départ de formule (X) n'ayant pas réagi ; et/ou
- (ii) une petite quantité de l'organosilane de formule :

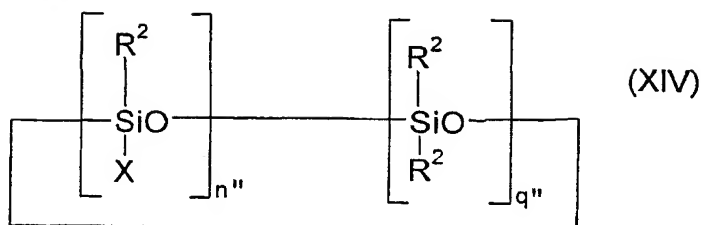


formé par cyclisation directe de la quantité correspondante de l'organosilane de départ de formule (X) ; et/ou

- (iii) une petite quantité du POS monofonctionnel cyclique de formule :



- 24 -



dans laquelle :

- les symboles  $\text{R}^2$  sont tels que définis supra;
- les symboles  $\text{X}$  sont tels que définis supra pour des POS/1 de type imide;
- les symboles  $n''$  et  $q''$  sont des nombres entiers ou fractionnaires répondant aux conditions cumulatives suivantes :

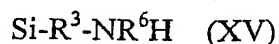
- $n''$  et  $q''$  se situent chacun dans l'intervalle allant de 1 à 9 ;
- la somme  $n'' + q''$  se situe dans l'intervalle allant de 3 à 10 ,

ledit POS monofonctionnel cyclique étant issu d'une modification du squelette silicone du POS multifonctionnel souhaité.

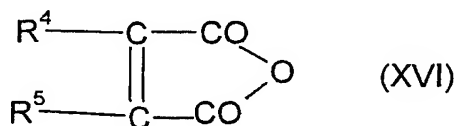
D'autres POS qui peuvent être préférentiellement utilisés dans le cadre de l'invention sont des POS/2 de type acide ou de type ester.

Un mode opératoire avantageux - ci-après procédé (f) - utilisable pour préparer des POS/2 de type acide consiste à réaliser une réaction de couplage entre :

- d'une part un POS aminé, essentiellement linéaire, possédant la même formule (III) donnée ci-avant à propos de la définition du POS/2, mais dans laquelle le symbole  $\text{X}$  est maintenant une fonction aminée de formule  $-\text{R}^3-\text{NR}^6\text{H}$  ( $\text{R}^3$  et  $\text{R}^6$  définis ci-avant) ; ledit POS aminé est représenté en abrégé, dans ce qui suit, par la formule simplifiée :

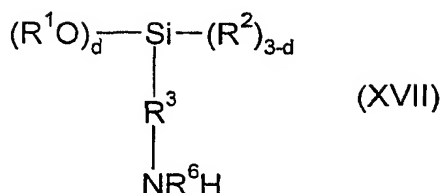


- et d'autre part l'anhydride maléique ou un de ses dérivés de formule :



dans laquelle les symboles  $\text{R}^4$  et  $\text{R}^5$  sont tels que définis supra pour la formule (II).

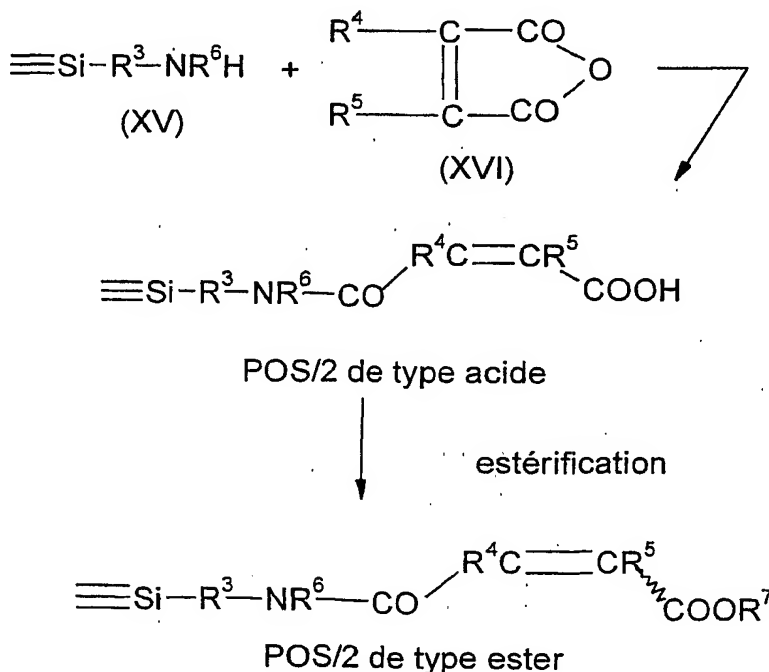
Le POS aminé de formule (XV) peut être préparé, de manière connue en soi, en réalisant par exemple une réaction de redistribution et équilibration entre d'une part un POS qui résulte d'une hydrolyse d'un alkoxysilane porteur d'une fonction aminée de formule :



dans laquelle les symboles  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $d$ ,  $R^3$  et  $R^6$  sont tels que définis ci-avant à propos des formules (VI) à (XV), et d'autre part un POS  $\alpha,\omega$ -dihydroxylé de formule (VII).

En ce qui concerne la manière pratique de mettre en œuvre la réaction de couplage entre le POS aminé (XV) et l'anhydride maléique (XVI), il s'agit là d'une réaction connue en soi, habituellement conduite à une température allant de la température ambiante (23°C) à 80°C en opérant en présence d'un solvant ou d'un mélange de solvants. On peut se reporter pour plus de détails au contenu du document US-A-3 701 795.

D'autres POS préférentiels, POS/2 de type ester, peuvent être préparés par estérification d'un POS acide maléamique intermédiaire en réalisant les étapes suivantes : (g1) réaction de couplage, comme expliqué ci-avant à propos du procédé (f), entre le POS aminé (XV) et l'anhydride maléique (XVI), puis (g2) réaction d'estérification du milieu comprenant le POS/2 de type acide formé, pour conduire au composé comprenant le POS/2 de type ester souhaité, en appliquant le schéma de synthèse suivant :

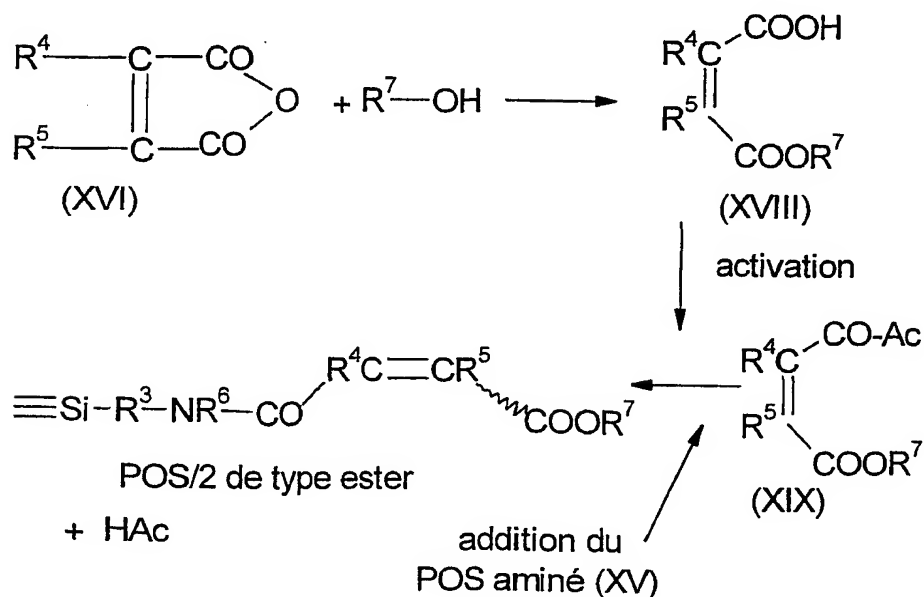


En ce qui concerne la manière pratique de mettre en œuvre l'étape (g2), on se reportera pour plus de détails aux contenus des documents suivants qui décrivent, éventuellement au départ d'autres réactifs, des modes opératoires applicables à la conduite de cette étape :

- (i) réaction du sel d'ammonium de l'acide carboxylique avec un agent comme le sulfate organique de formule  $(R^7)_2SO_4$  ou l'iodure organique de formule  $R^7I$  : cf. notamment Can. J. Chem., 65, 1987, pages 2179-2181 et Tetrahedron Letters n°9, pages 689-692, 1973 ;
- 5 (ii) réaction du chlorure de l'acide carboxylique avec l'alcool de formule  $R^7OH$  en présence d'une base aminée : cf. notamment Heterocycles, 39, 2, 1994, pages 767-778 et J. Org. Chem., 26, 1961, pages 697-700 ;
- (3i) réaction de transestérification en présence d'un ester tel que le formiate de formule  $H-COOR^7$  : cf. notamment Justus Liebigs Ann. Chem., 640, 1961, pages 142-144 et J. Chem. Soc., 1950, pages 3375-3377 ;
- 10 (4i) réaction de méthylation par le diazométhane qui permet de préparer aisément l'ester méthylique : cf. notamment Justus Liebigs Ann. Chem., 488, 1931, pages 211-227 ;
- (5i) réaction d'estérification directe par l'alcool  $R^7-OH$  : cf. notamment Org. Syn. Coll., vol 1, pages 237 et 451, 1941 et J. Org. Chem., 52, 1987, page 4689.

15 Selon un second procédé (h), qui correspond à une voie de synthèse préférée, les POS/2 de type ester peuvent être préparés par formation d'une fonction amide en additionnant le POS amine (XV) sur un dérivé ester (XIX) obtenu à partir d'un mono-ester de l'acide maléique (XVIII), en réalisant les étapes suivantes: (h1) alcoololyse de l'anhydride maléique (XVI) par

20 l'alcool  $R^7-OH$ , (h2) activation de la fonction acide carboxylique du mono-ester de l'acide maléique (XVIII) obtenu, en utilisant les diverses méthodes d'activation décrites dans le domaine de la synthèse peptidique, pour conduire au dérivé ester activé (XIX), puis (h3) addition du POS aminé (XV) sur ledit dérivé ester activé (XIX) pour conduire au composé comprenant le POS/2 de type ester souhaité, en appliquant le schéma de synthèse suivant :



où le symbole Ac du dérivé (XIX) représente une fonction activante.

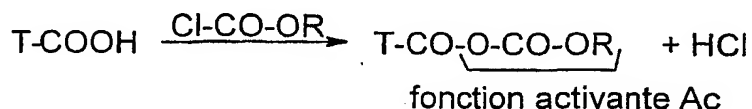
En ce qui concerne la manière pratique de mettre en œuvre les étapes (h1) à (h3), on reportera pour plus de détails aux contenus des documents suivants qui décrivent éventuellement au départ d'autres réactifs, des modes opératoires applicables à la conduite des différentes étapes du procédé considéré :

5

- pour l'étape (h1) : cf. notamment J. Med. Chem., 1983, 26, pages 174-181 ;
- pour les étapes (h2) et (h3) : cf. John JONES, Amino Acid and Peptide-Synthesis, pages 25-41, Oxford University Press, 1994.

10 Afin de permettre l'addition de la fonction amine sur la fonction acide carboxylique du monomère de l'acide maléique (XVIII), il convient au préalable de procéder à l'activation de la fonction acide carboxylique et cette activation peut se faire en particulier en mettant en œuvre les méthodes suivantes :

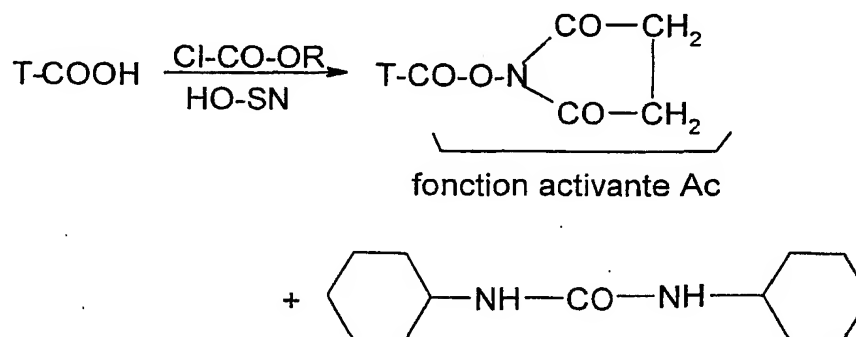
15 (j) activation par réaction avec un alkylchloroformiate, selon le schéma :



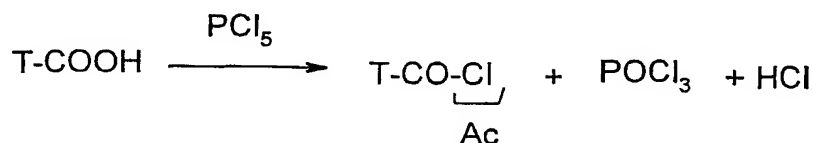
où T représente le reste  $-\text{R}^4\text{C}=\text{CR}^5\text{-COOR}^7$  et R représente un radical alkyle linéaire ayant par exemple 1 à 3 atomes de carbone ;

20

(2j) activation par réaction avec le dicyclohexylcarbodiimide (DCCI) en présence d'additif de N-hydroxysuccinimide (HO-SN), selon le schéma :

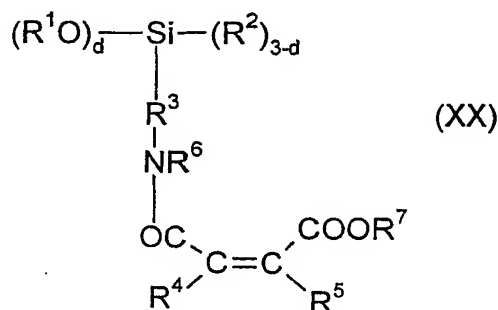


25 (3j) activation par réaction avec un composé chloré comme par exemple le chlorure de thionyle, le pentachlorure de phosphore, selon le schéma :



Les méthodes d'activation (j) et (2j) sont spécialement préférées.

Pour revenir aux procédés généraux (b) et (c) de préparation des POS multifonctionnels, ils peuvent être conduits avantageusement en partant par exemple d'un organosilane de formule :



- 5 dans laquelle les symboles  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $d$ ,  $R^3$ ,  $R^6$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  et  $R^7$  (différent de H) sont tels que définis supra (formules II et VI).

De tels organosilanes sont des produits qui peuvent être préparés en appliquant l'un ou l'autre des procédés (g1) et (g2) décrits ci-avant, dans la conduite desquels on remplacera le POS aminé (XV) par l'alkoxysilane aminé de formule (XVII).

On comprendra enfin que, de manière générale, le composant C peut se présenter sous la forme d'un POS multifonctionnel à l'état pur ou sous forme d'un mélange d'un tel POS avec une quantité pondérale variable (de préférence inférieure à 50 % en poids de ce mélange) d'un ou plusieurs autres composés pouvant consister par exemple en :

- (i) l'un et/ou l'autre des réactifs de départ à partir desquels sont préparés les POS multifonctionnels, lorsque le taux de transformation desdits réactifs n'est pas complet ; et/ou
- 20 (ii) le (ou les) produit(s) issu(s) d'une modification complète ou incomplète du squelette silicone du (ou des) réactif(s) de départ ; et/ou
- (iii) le (ou les) produit(s) issu(s) d'une modification du squelette silicone du POS multifonctionnel souhaité, réalisée par une réaction de condensation, une réaction d'hydrolyse et de condensation et/ou une réaction de redistribution.

Les POS précédemment décrits comportant, greffés sur leurs atomes de silicium, des fonctions hydroxyle ou hydrolysable d'une part et des groupes porteurs d'une double liaison éthylénique activée d'autre part, se sont révélés suffisamment efficaces à eux seuls pour le couplage d'un élastomère isoprénique et d'une charge inorganique renforçante telle que la silice. Sans que ceci soit limitatif, ils peuvent avantageusement constituer le seul agent de couplage présent dans les compositions de caoutchouc de l'invention lorsque l'élastomère diénique consiste exclusivement en un élastomère isoprénique, notamment caoutchouc naturel ou polyisoprène cis-1,4 de synthèse.

La teneur en composant (C) est de préférence supérieure à 0,5 pci, plus préférentiellement supérieure à 1 pci et inférieur à 15 pci. En dessous des minima indiqués l'effet risque d'être

insuffisant, alors qu'au delà du taux maximal indiqué on n'observe généralement plus d'amélioration du couplage, alors que les coûts de la composition augmentent. Pour ces raisons, cette teneur en composant C est plus préférentiellement comprise entre 2 et 10 pci.

5 L'homme du métier saura ajuster cette teneur en composant C en fonction de l'application visée, notamment de la partie du pneumatique à laquelle est destinée la composition de caoutchouc de l'invention, de la nature de l'élastomère isoprénique et de la quantité de charge inorganique renforçante utilisée. Bien entendu, afin de réduire les coûts des compositions de caoutchouc, il est souhaitable d'en utiliser le moins possible, c'est-à-dire le juste nécessaire  
10 pour un couplage suffisant entre l'élastomère isoprénique et la charge inorganique renforçante. L'efficacité de la double liaison éthylénique activée permet, dans un grand nombre de cas, d'utiliser le POS à un taux préférentiel compris entre 0,5% et 20% en poids par rapport à la quantité de charge inorganique renforçante ; des taux inférieurs à 15% sont plus particulièrement préférés.

15 L'homme du métier comprendra que les POS précédemment décrits pourraient être préalablement greffés sur les charges inorganiques renforçantes, notamment sur de la silice, par l'intermédiaire de leur(s) fonction(s) Y, les charges inorganiques renforçantes ainsi précouplées pouvant ensuite être liées à l'élastomère isoprénique par l'intermédiaire de leur(s)  
20 fonction(s) libres(s) X à double liaison éthylénique activée.

#### II-4. Additifs divers

Bien entendu, les compositions de caoutchouc conformes à l'invention comportent également  
25 tout ou partie des additifs habituellement utilisés dans les compositions de caoutchouc comportant un élastomère isoprénique et destinées à la fabrication de pneumatiques, comme par exemple des plastifiants, des agents de protection tels que cires antiozone, antiozonants chimiques, antioxydants, agents antifatigue, des promoteurs d'adhésion, un système de réticulation tel que ceux à base soit de soufre, soit de donneurs de soufre, des accélérateurs et  
30 activateurs de vulcanisation, etc ... A la charge inorganique renforçante peut être également associée, si besoin est, une charge blanche conventionnelle peu ou non renforçante, par exemple des particules d'argiles, de bentonite, talc, craie, kaolin, oxydes de titane.

Les compositions de caoutchouc conformes à l'invention peuvent également contenir, en  
35 complément des POS (composant C) précédemment décrits, des agents de recouvrement de la charge inorganique renforçante, comportant par exemple la seule fonction Y, ou plus généralement des agents d'aide à la mise en œuvre susceptibles de manière connue, grâce à une amélioration de la dispersion de la charge inorganique dans la matrice de caoutchouc et à un abaissement de la viscosité des compositions, d'améliorer leur faculté de mise en œuvre à  
40 l'état cru, ces agents, utilisés par exemple à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 3 pce, étant par exemple des alkylalkoxysilanes, notamment des alkyltriéthoxysilanes, comme par exemple le 1-octyl-triéthoxysilane commercialisé par la société Degussa-Hüls sous la dénomination Dynasytan Octeo ou le 1-hexa-décyl-triéthoxysilane commercialisé par la société Degussa-Hüls sous la dénomination Si216, des polyols, des polyéthers (par exemple  
45 des polyéthylèneglycols), des amines primaires, secondaires ou tertiaires (par exemple des

trialcanol-amines), des polyorganosiloxanes hydroxylés ou hydrolysables, par exemple des  $\alpha,\omega$ -dihydroxy-polyorganosiloxanes (notamment des  $\alpha,\omega$ -dihydroxy-polydiméthylsiloxanes).

Comme expliqué précédemment, les compositions conformes à l'invention peuvent aussi  
5 contenir d'autres agents de couplage que le composant C, par exemple des alkoxysilanes polysulfurés, lorsque ces compositions contiennent, outre l'élastomère isoprénique, d'autres élastomères diéniques, par exemple du type SBR et /ou BR, dont le couplage avec la charge inorganique renforçante peut alors être avantageusement assuré par des agents de couplage conventionnels tels que des alkoxysilanes polysulfurés.

10

## II-5. Préparation des compositions de caoutchouc

Les compositions sont fabriquées dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de  
préparation successives bien connues de l'homme du métier : une première phase de travail ou  
15 malaxage thermo-mécanique (parfois qualifiée de phase "non-productive") à haute température, jusqu'à une température maximale (notée  $T_{max}$ ) comprise entre 110°C et 190°C, de préférence entre 130°C et 180°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (parfois qualifiée de phase "productive") à plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 60°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système  
20 de réticulation ou vulcanisation ; de telles phases ont été décrites par exemple dans la demande EP 501227 précitée.

Le procédé de fabrication selon l'invention est caractérisé en ce qu'au moins le composant B et le composant C sont incorporés par malaxage au composant A au cours de la première phase  
25 dite non-productive, c'est-à-dire que l'on introduit dans le mélangeur et que l'on malaxe thermomécaniquement, en une ou plusieurs étapes, au moins ces différents constituants de base jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C, de préférence comprise entre 130°C et 180°C.

A titre d'exemple, la première phase (non-productive) est conduite en une seule étape thermomécanique au cours de laquelle on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un  
30 mélangeur interne usuel, tous les constituants de base nécessaires, les éventuels agents de recouvrement ou de mise en œuvre complémentaires et autres additifs divers, à l'exception du système de vulcanisation. Une seconde étape de travail thermomécanique peut être ajoutée  
35 dans ce mélangeur interne, après tombée du mélange et refroidissement intermédiaire (température de refroidissement de préférence inférieure à 100°C), dans le but de faire subir aux compositions un traitement thermique complémentaire, notamment pour améliorer encore la dispersion, dans la matrice élastomérique, de la charge inorganique renforçante et de son agent de couplage. La durée totale du malaxage, dans cette phase non-productive, est de  
40 préférence comprise entre 2 et 10 minutes.

Après refroidissement du mélange ainsi obtenu, on incorpore alors le système de vulcanisation à basse température, généralement dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à  
45 cylindres ; le tout est alors mélangé (phase productive) pendant quelques minutes, par exemple entre 5 et 15 minutes.

- 31 -

La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandree, par exemple sous la forme d'une feuille, d'une plaque ou encore d'un profilé de caoutchouc utilisable pour la fabrication de semi-finis tels que des bandes de roulement, des nappes sommet, des flancs, des nappes carcasse, des talons, des protecteurs, des chambres à air ou des gommages intérieures étanches pour pneu sans chambre.

La vulcanisation (ou cuisson) est conduite de manière connue à une température généralement comprise entre 130°C et 200°C, pendant un temps suffisant qui peut varier par exemple entre 5 et 90 min en fonction notamment de la température de cuisson, du système de vulcanisation adopté et de la cinétique de vulcanisation de la composition considérée.

Le système de vulcanisation proprement dit est préférentiellement à base de soufre et d'un accélérateur primaire de vulcanisation, en particulier d'un accélérateur du type sulfénamide. A ce système de vulcanisation de base viennent s'ajouter, incorporés au cours de la première phase non-productive et/ou au cours de la phase productive, divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels que oxyde de zinc, acide stéarique, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine), etc. Le soufre est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 5,0 pce, par exemple entre 0,5 et 3,0 pce lorsque l'invention est appliquée à une bande de roulement de pneumatique. L'accélérateur primaire de vulcanisation est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 5,0 pce en particulier lorsque l'invention s'applique à une bande de roulement de pneumatique.

Il va de soi que l'invention concerne les compositions de caoutchouc précédemment décrites tant à l'état dit "cru" (i.e., avant cuisson) qu'à l'état dit "cuit" ou vulcanisé (i.e., après réticulation ou vulcanisation).

Bien entendu, les compositions conformes à l'invention peuvent être utilisées seules ou en coupage (i.e., en mélange) avec toute autre composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques.

### III. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

#### III-1. Synthèse des agents de couplage POS

##### A) POS "A"

On prépare un POS/1 de type imide, avec comme organosilane de départ de formule (X), l'acide N-[ $\gamma$ -propyl(méthyldiéthoxy)silane]maléamique, selon les étapes suivantes.

##### 1.- Préparation du silane acide maléamique de départ :

On opère dans un réacteur en verre de 2 litres, équipé d'un système d'agitation et d'une ampoule de coulée. Le  $\gamma$ -aminopropylsilane de formule  $(C_2H_5O)_2CH_3Si(CH_2)_3NH_2$  (300,3 g,



- 32 -

soit 1,570 moles) est coulé progressivement à la température de 13-15°C (température de la réaction maintenue à cette valeur par l'intermédiaire d'un bain d'eau glacée placé sous le réacteur) sur une solution d'anhydride maléique (160 g, soit 1,633 moles) dans le toluène comme solvant (569,9 g), sur une période de 2 heures et 20 minutes. Le milieu réactionnel est ensuite abandonné à 23°C pendant 15 heures. Au bout de ce temps, le milieu réactionnel est filtré sur un verre fritté de porosité 3 et on récupère ainsi une solution du silane acide maléamique souhaité dans le toluène, solution qui est utilisée dans la forme où elle se trouve pour la mise en œuvre du procédé (e) suivant. Cette solution contient 0,152 mole de silane acide maléamique pour 100 g de solution.

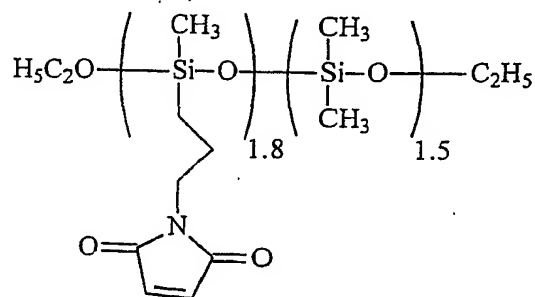
## 2.- Synthèse du POS:

Elle est réalisée par mise en œuvre du procédé (e) précédemment décrit, selon les étapes qui suivent :

- 1<sup>er</sup> temps : dans un réacteur en verre de 3 litres, équipé d'un système d'agitation et d'une ampoule de coulée, on introduit du  $\text{ZnCl}_2$  (94,6 g, soit 0,694 mole), puis le solide est chauffé à 80°C pendant 1 heure 30 minutes sous une pression réduite de  $4 \cdot 10^2 \text{ Pa}$  ; le réacteur est remis ensuite à la pression atmosphérique en opérant sous atmosphère d'argon et on coule ensuite 150  $\text{cm}^3$  de toluène, puis progressivement 413,5 g de la solution de silane acide maléamique (181,8 g, soit 0,629 mole) dans le toluène qui a été obtenue précédemment au point 1 ;
- 2<sup>ème</sup> temps : l'ampoule de coulée est chargée par de l'hexaméthyltrisilazane cyclique (51,2 g, soit 0,233 mole) et par 200  $\text{cm}^3$  de toluène ; la température du milieu réactionnel est de 90°C, puis on procède à la coulée progressive de l'hexaméthyltrisilazane cyclique sur une période de 50 minutes ; en fin de coulée, la solution organique orangée obtenue est chauffée à une température de 80°C et elle est maintenue à cette température pendant 15 heures ;
- 4<sup>ème</sup> temps : le milieu réactionnel est filtré sur "filtre carton", puis le toluène est éliminé après dévolatilisation sous pression réduite.

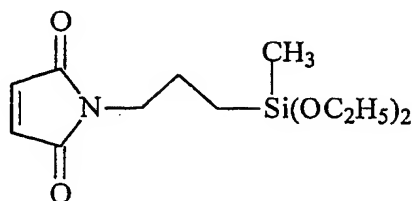
On obtient ainsi une huile jaune qui a été soumise à des analyses par RMN du proton et par RMN du silicium ( $^{29}\text{Si}$ ). Les résultats de ces analyses révèlent que le produit de la réaction (POS A) renferme environ :

- 81,5 % en poids de polymère POS/1 de type imide ayant la forme d'un oligomère de formule moyenne:



- 33 -

- 18,5 % en poids de l'organosilane de formule :



## 5 B) POS "B"

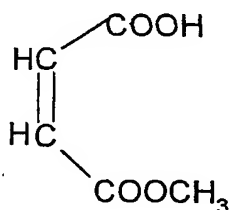
On prépare un POS/2 de type ester, par mise en œuvre du procédé (h) décrit précédemment, avec méthode d'activation (2j), selon les étapes qui suivent.

### 1.- Alcoololyse de l'anhydride maléique :

10

Dans un réacteur tétracol de 2 litres, l'anhydride maléique est introduit (698,1 g, soit 7,12 moles), puis il est fondu par chauffage du réacteur à l'aide d'un bain d'huile porté à 70°C. Une fois la totalité de l'anhydride fondue, on introduit, sous agitation, du méthanol (221,4 g, soit 6,92 moles) via une ampoule de coulée. Le milieu est ensuite laissé sous agitation pendant 20 heures à 23°C, puis il est dévolatilisé en établissant une pression réduite de 10.10<sup>2</sup>Pa pendant 1 heure, et enfin il est filtré sur papier-filtre. On récupère ainsi 786,9 g de monométhylester de l'acide maléique de formule (rendement de 86 %) :

15



### 20 2.- Préparation du dérivé ester activé selon la méthode d'activation (2i) :

Dans un réacteur en verre de 2 litres, équipé d'une agitation mécanique et d'une ampoule de coulée, sont introduits : la N-hydroxysuccinimide (105,4 g, soit 0,916 mole), du tétrahydrofurane comme solvant (400 cm<sup>3</sup>) et le monométhylester de l'acide maléique (100,9 g, soit 0,776 mole). Le milieu réactionnel est mis sous agitation, et la coulée de la dicyclohexylcarbodiimide (206,2 g, soit 1,001 moles) est réalisée progressivement, à température ambiante (23°C), sur une période de 10 minutes. Le milieu devient hétérogène à cause de la précipitation de dicyclohexylurée.

25

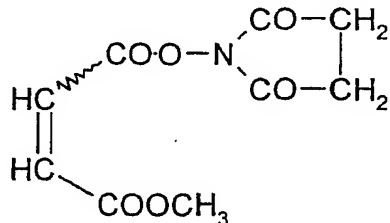
Après une période de réaction de 110 minutes, le milieu réactionnel est filtré sur "büchner" et le filtrat est concentré par évaporation à une température n'excédant pas 35°C. Le milieu réactionnel résiduel est abandonné à une température de 4°C pendant 15 heures, puis il est à nouveau filtré sur un verre fritté contenant 10 cm de silice. Le second filtrat obtenu est

30

- 34 -

complètement dévolatilisé sous pression réduite pour éliminer le solvant restant et le solide finalement obtenu est ensuite recristallisé dans un mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / éther éthylique.

On récupère ainsi 43,3 g (rendement de 25 %) du dérivé ester activé de formule :



### 3.- Préparation du POS aminé :

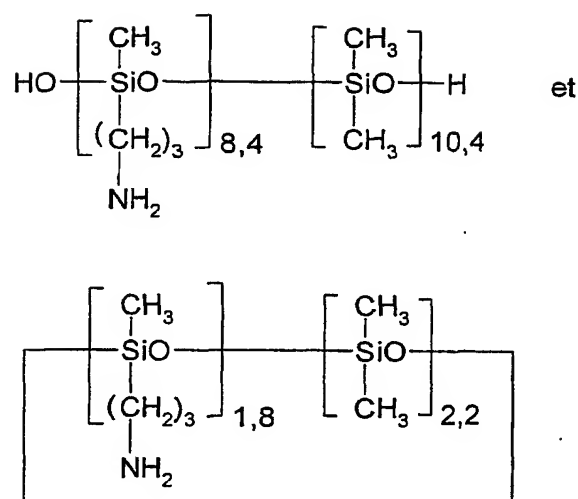
10 Dans un réacteur en verre de 4 litres muni d'une agitation mécanique et d'un réfrigérant ascendant, on introduit du  $\gamma$ -aminopropylsilane de formule  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  (1700,3 g, soit 8,9 moles). La coulée de l'eau (1442,5 g, soit 80,13 moles) se fait à l'aide d'une pompe de coulée ayant un débit de  $10\text{ cm}^3/\text{heure}$ . La réaction est exothermique tout au long de la coulée et la température n'est pas régulée.

15 Au bout de 3 heures de réaction, un mélange eau-éthanol est éliminé sous pression réduite de 100 Pa, d'abord à  $40^\circ\text{C}$ , puis ensuite à  $70^\circ\text{C}$  pour éliminer complètement l'éthanol et conduire ainsi à une huile aminée intermédiaire.

20 Dans un autre réacteur de 1 litre, muni aussi d'une agitation mécanique et d'un réfrigérant, on introduit 350,24 g de l'huile aminée intermédiaire obtenue à l'issue de l'étape précédente, une huile polydiméthylsiloxane  $\alpha,\omega$ -dihydroxylée (230,92 g) ayant une viscosité de 50 mPa.s à  $25^\circ\text{C}$  et titrant 12 % en poids d'OH, ainsi que du catalyseur à base de silicate de potassium (0,0416 g). Le milieu réactionnel est chauffé à  $90^\circ\text{C}$  pendant 6 heures.

25 Au bout de ce temps, le milieu réactionnel est abandonné 15 heures à température ambiante ( $23^\circ\text{C}$ ), puis il est neutralisé à l'aide de 0,0974 g d'un mélange à base d'acide phosphorique et d'oligomères polydiméthylsiloxanes, en opérant à  $90^\circ\text{C}$  pendant 1 heure. Le milieu réactionnel obtenu est filtré sur un filtre microporeux de  $0,5\text{ }\mu\text{m}$ .

30 Le POS aminé obtenu a été soumis à des analyses par RMN du proton et du silicium. Les résultats de ces analyses révèlent un mélange de structures linéaire (74 % molaire) et cyclique (26 % molaire) ayant les formules moyennes suivantes :



Le POS ainsi obtenu contient 0,51 fonction amine pour 100 g de produit.

4.- Préparation du composé A comprenant un polymère POS/2 de type ester par couplage du  
dérivé ester activé avec le POS aminé :

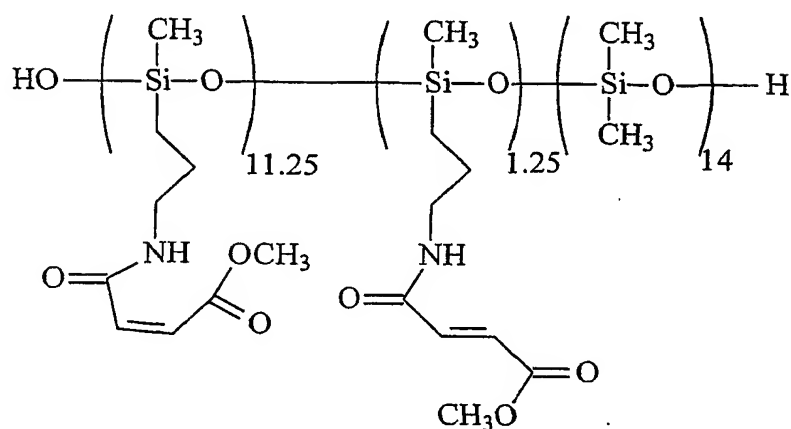
Le dérivé ester activé tel que préparé au point 2 ci-avant (19,88 g, soit 0,088 mole) est introduit dans un réacteur tétracol avec 100 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> comme solvant. Le POS aminé tel que préparé au point 3 ci-avant (15,62 g) est solubilisé dans 100 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, puis la solution est introduite dans une ampoule de coulée. La coulée est réalisée progressivement sur une période d'une heure, sur un milieu réactionnel qui a été refroidi au préalable à 5°C par un bain d'eau glacée.

La coulée terminée, le milieu réactionnel est mis à réagir à température ambiante (23°C) pendant 15 heures. Au bout de ce temps, le milieu est transvasé dans une ampoule de décantation, puis il est lavé 4 fois de suite avec de l'eau. Le rajout d'une solution aqueuse saturée en NaCl est nécessaire pour aider à la séparation des phases. La phase organique résiduelle est récupérée, séchée sur MgSO<sub>4</sub>, puis filtrée sur du papier-filtre et finalement le solvant est éliminé sous pression réduite et à température ambiante (23°C).

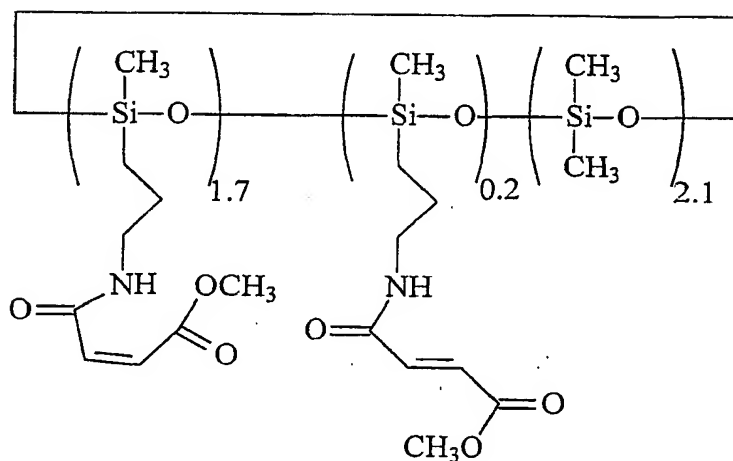
On obtient ainsi une huile qui a été soumise à des analyses par RMN du proton et par RMN du silicium (<sup>29</sup>Si).

Les résultats de ces analyses révèlent que le produit ainsi synthétisé (POS B) renferme environ:

- 94% en poids de polymère POS/2 de type ester de formule moyenne :



- 6% en poids du POS monofonctionnel cyclique de formule moyenne :



### III-2. Préparation des compositions de caoutchouc

On procède pour les essais qui suivent de la manière suivante: on introduit dans un mélangeur interne, rempli à 70% et dont la température initiale de cuve est d'environ 60°C, l'élastomère isoprénique (ou le mélange d'élastomères diéniques, le cas échéant), la charge renforçante, l'agent de couplage, puis les divers autres ingrédients à l'exception du système de vulcanisation. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une ou deux étapes (durée totale du malaxage égale à environ 7 min), jusqu'à atteindre une température maximale de "tombée" d'environ 165°C. On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on ajoute soufre et sulfénamide sur un mélangeur externe (homo-finiisseur) à 30°C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant 3 à 4 minutes.

Les compositions ainsi obtenues sont ensuite calandrées soit sous la forme de plaques (épaisseur de 2 à 3 mm) ou de feuilles fines de caoutchouc pour la mesure de leurs propriétés

physiques ou mécaniques, soit sous la forme de profilés utilisables directement, après découpage et/ou assemblage aux dimensions souhaitées, comme produits semi-finis pour pneumatiques, en particulier comme bandes de roulement de pneumatiques pour véhicules Poids-lourd.

Dans les essais qui suivent, l'élastomère isoprénique utilisé est du caoutchouc naturel et la charge inorganique renforçante (silice ou coupage silice/alumine), utilisée à un taux préférentiel compris entre 30 et 80 pce, constitue la totalité ou majorité de la charge renforçante totale, une fraction de cette charge renforçante totale pouvant être constituée par du noir de carbone.

### III-3. Essais de caractérisation

#### A) Essai 1

Cet essai a pour but de démontrer les performances de couplage (charge inorganique/élastomère isoprénique) améliorées dans une composition conforme à l'invention, comparée à une composition de l'art antérieur utilisant un agent de couplage conventionnel TESPT.

On prépare pour cela deux compositions de caoutchouc à base de caoutchouc naturel et renforcées de silice, ces compositions étant destinées à des bandes de roulement pour pneumatiques Poids-lourd.

Ces deux compositions sont identiques aux différences près qui suivent:

- composition N°1 (témoin) : agent de couplage TESPT conventionnel;
- composition N°2 (conforme à l'invention) : POS A.

Les deux agents de couplage testés sont utilisés à un taux isomolaire en fonctions X, c'est-à-dire qu'on utilise, quelle que soit la composition testée, le même nombre de moles de fonctions X réactives vis-à-vis du polyisoprène.

Par rapport au poids de polyisoprène, le taux de TESPT et celui du POS sont dans les deux cas inférieurs à 5 pci, cette quantité représentant dans les deux cas moins de 10% en poids par rapport à la quantité de charge inorganique renforçante.

Les tableaux 1 et 2 donnent la formulation des différentes compositions (tableau 1 - taux des différents produits exprimés en pce ou pci), leurs propriétés avant et après cuisson (25 min à 150°C); le système de vulcanisation est constitué par soufre et sulfénamide. La figure 1 annexée reproduit les courbes de module (en MPa) en fonction de l'allongement (en %) ; ces courbes sont notées C1 et C2 et correspondent respectivement aux compositions N°1 et N°2.

L'examen de ces différents résultats du tableau 2 et de la figure 1 annexée conduit aux observations suivantes:

- 38 -

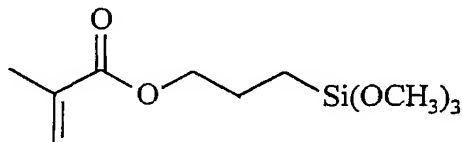
- les temps de grillage (T5) sont suffisamment longs dans tous les cas (plus de 20 minutes), offrant une marge de sécurité importante vis-à-vis du problème de grillage;
- les valeurs de plasticité Mooney restent basses (inférieures à 60 UM) quelle que soit la composition considérée, ce qui est l'indicateur d'une très bonne aptitude des compositions à la mise en œuvre à l'état cru;
- après cuisson, la composition conforme à l'invention (N°2) présente les valeurs les plus élevées de module sous forte déformation (M100 et M300) et de rapport M300/M100, indicateurs clairs pour l'homme du métier d'un meilleur renforcement apporté par la charge inorganique et son agent de couplage POS;
- les propriétés d'hystérèse sont améliorées sur la composition de l'invention,  $\Delta G^*$  en particulier étant divisé par deux, indicateur d'une résistance au roulement sensiblement réduite;
- il faut déduire de ces résultats que l'augmentation très sensible (doublement) de viscosité Mooney observée sur la composition de l'invention est due à la formation, lors du malaxage, de liaisons supplémentaires entre la charge inorganique et le polyisoprène, en d'autres termes d'un meilleur couplage (charge inorganique/polyisoprène).

La figure 1 annexée confirme bien les observations précédentes : la composition de l'invention (courbe C2) révèle un niveau de renforcement (module) supérieur quel que soit le taux d'allongement, en particulier à grande déformation (allongements de 100% et plus) ; pour un tel domaine d'allongements, ce comportement illustre de manière claire une meilleure qualité de la liaison ou couplage entre la charge inorganique renforçante et l'élastomère isoprénique.

#### B) Essai 2

Cet essai démontre les performances de couplage supérieures d'un POS à double liaison éthylénique activée, comparées à celles d'un alkoxysilane comportant lui aussi une double liaison éthylénique activée, à savoir le méthacrylate de triméthoxy-silylpropyle (en abrégé TMSPM).

Ce TMSPM, commercialisé par la société Hüls sous la dénomination "Dynasytan Memo", a pour formule connue (voir par exemple documents DE-A-43 19142 ou US-A-5.484.848) :



On prépare pour cet essai deux compositions de caoutchouc similaires aux compositions 1 et 2 précédentes, à base de caoutchouc naturel et renforcées de silice, destinées à des bandes de roulement pour pneumatiques Poids-lourd. Ces deux compositions ont une formulation identique, exception faite de l'agent de couplage utilisé:

- composition N°3 (témoin) : TMSPM ;
- composition N°4 (conforme à l'invention) : POS B.

Ces deux agents de couplage sont ici utilisés à un taux isomolaire en fonctions X. Par rapport au poids de polyisoprène, le taux de TESPT et celui du POS sont dans les deux cas inférieurs à 5 pci, soit dans le cas présent avantageusement moins de 10% en poids par rapport à la quantité de charge inorganique renforçante.

Les tableaux 3 et 4 donnent la formulation des deux compositions (tableau 3 - taux des différents produits exprimés en pce ou pci), leurs propriétés avant et après cuisson (25 min à 150°C). La figure 2 annexée reproduit quant à elle les courbes de module (en MPa) en fonction de l'allongement (en %) ; ces courbes sont notées C3 et C4 et correspondent respectivement aux compositions N°3 et N°4.

L'examen des différents résultats du tableau 4 montre que les deux compositions ont des propriétés très voisines et satisfaisantes en ce qui concerne les temps de grillage, les plasticités Mooney et les propriétés d'hystérèse. Toutefois, une différence sensible est notée entre les deux compositions en ce qui concerne les valeurs de module sous fort allongement (M100 et M300) et de rapport M300/M100, supérieures pour la composition de l'invention ; ceci est un indicateur clair pour l'homme du métier d'un renforcement supérieur offert par le POS comparé à l'alkoxysilane, bien que ce dernier soit également porteur d'une double liaison éthylénique activée.

La figure 2 confirme les observations précédentes : la composition de l'invention (courbe C4) montre un module nettement supérieur quel que soit le taux d'allongement, en particulier à grande déformation (allongements de 100% et plus), ce qui confirme une meilleure qualité de la liaison ou couplage entre la charge inorganique renforçante et le polyisoprène.

### C) Essai 3

Cet essai illustre un autre mode de réalisation préférentiel de l'invention, dans lequel on associe à l'agent de couplage POS à double liaison éthylénique activée (composant C) un agent de recouvrement de la charge inorganique renforçante.

Cet agent de recouvrement est un  $\alpha,\omega$ -dihydroxy-polyorganosiloxane, il est incorporé à la composition selon l'invention en même temps que l'agent de couplage POS (étape non-productive), pour améliorer la mise en œuvre à l'état cru (abaissement de la viscosité) et la dispersion de la charge inorganique dans la matrice élastomérique.

On compare pour cet essai deux compositions identiques aux différences près qui suivent:

- composition N°5 (témoin): agent de couplage TESPT (4 pce);
- composition N°6 (invention): POS A (3 pce) + agent de recouvrement (1 pce).

La composition N°5 est le témoin de l'essai et contient 8% en poids de TESPT par rapport au poids de silice. La composition N°6 est la composition conforme à l'invention et contient avantageusement, par rapport au poids de silice, moins de 8% de l'agent de couplage à fonction maléimide (précisément 6%).

Les tableaux 5 et 6 donnent la formulation des différentes compositions, leurs propriétés avant et après cuisson (150°C, 25 minutes). La figure 3 reproduit quant à elle les courbes de module



- 40 -

(en MPa) en fonction de l'allongement (en %); ces courbes sont notées C5 et C6 et correspondent respectivement aux compositions N°5 et N°6. Le système de vulcanisation est constitué par soufre et sulfénamide.

5 L'étude des différents résultats démontre que la composition N°6 conforme à l'invention, comparée à la composition témoin N°5, présente un compromis de propriétés amélioré:

- plasticité Mooney basse dans les deux cas;
- sécurité au grillage légèrement supérieure;
- 10 - après cuisson, des modules à forte déformation (M100, M300) et un rapport M300/M100 nettement supérieurs, synonymes d'un meilleur renforcement et donc d'un couplage amélioré entre l'élastomère et la charge inorganique renforçante,
- la figure 3 confirmant les observations précédentes : la composition N°6 (courbe C6) révèle un niveau de renforcement (module) très supérieur à grande déformation  
15 (allongements de 100% et plus), comparée à la composition témoin à base de TESPT (Courbe C5).

C'est aussi la composition N°6 qui présente le compromis le plus avantageux en ce qui concerne les propriétés hystérétiques:  $\tan(\delta)_{\max}$  plus basse, diminution très sensible de la non-linéarité  $\Delta G^*$ .  
20

Tout en permettant de diminuer le taux d'agent de couplage, l'association du POS à double liaison activée avec un agent de recouvrement offre ainsi un compromis de propriétés particulièrement avantageux aux compositions renforcées d'une charge inorganique telle que silice.  
25

#### D) Essai 4

Cet essai illustre une nouvelle fois l'effet bénéfique de l'invention dans une composition à base de caoutchouc naturel, comportant à titre de charge inorganique renforçante un coupage (50/50 en volume) de silice et d'alumine (alumine telle que décrite dans la demande EP 810258 précitée).  
30

On compare deux compositions identiques aux différences près qui suivent:

- 35 - composition N°7: agent de couplage TESPT (4 pce);
- composition N°8: POS A (4 pce).

Les tableaux 7 et 8 donnent la formulation des différentes compositions, leurs propriétés avant et après cuisson. Les résultats démontrent une nouvelle fois, dans une matrice isoprénique, la supériorité globale de l'agent de couplage POS (composition N°8) par rapport à l'agent de couplage conventionnel TESPT (composition N°7), avec notamment:  
40

- une sécurité au grillage légèrement supérieure;
- 45 - module M300, rapport (M300/M100) plus élevés;
- propriétés hystérétiques plus avantageuses, comme illustré par une valeur de  $\tan(\delta)_{\max}$  plus faible et une diminution très sensible de la non-linéarité  $\Delta G^*$ .

E) Essai 5

Cet essai démontre que l'agent de couplage POS sélectionné conduit à des performances de couplage insuffisantes vis-à-vis d'un élastomère diénique autre qu'isoprénique, inférieures en tout cas à celles offertes par un alkoxysilane polysulfuré conventionnel tel que le TESPT.

On prépare pour cela deux compositions à base d'élastomère SBR renforcées de silice ; ces compositions, toutes deux non conformes à l'invention, sont identiques exception faite de l'agent de couplage utilisé : TESPT pour la composition N°9, POS A à fonction imide pour la composition N°10 (avec un taux isomolaire en fonctions X). La composition N°9 est une composition témoin utilisée typiquement pour des bandes de roulement de pneumatiques tourisme.

Les tableaux 9 et 10 donnent la formulation des différentes compositions et leurs propriétés avant et après cuisson. La figure 4 reproduit les courbes de module (en MPa) en fonction de l'allongement (en %), ces courbes étant notées C9 et C10 et correspondant respectivement aux compositions N°9 et N°10.

L'étude des différents résultats du tableau 10 démontre que la composition N°10 à base de POS, comparée à la composition témoin N°9 à base de TESPT, présente des propriétés nettement dégradées, avec notamment:

- un temps de grillage T5 augmenté très fortement (près d'un facteur quatre), de manière rédhibitoire d'un point de vue industriel;
- après cuisson, des modules à forte déformation (M100, M300) et un rapport M300/M100 nettement inférieurs, indicateurs clairs d'un renforcement et donc d'un couplage insuffisant entre l'élastomère SBR et la charge inorganique renforçante,
- la figure 4 confirmant ce dernier constat: la composition N°10 (courbe C10) révèle à grande déformation (allongements de 100% et plus) un niveau de renforcement (module) très inférieur, comparée à la composition témoin à base de TESPT (Courbe C9);
- enfin, une évolution défavorable de l'hystérèse  $(\tan(\delta)_{\max})$  augmentée de près de 40%.

L'agent de couplage POS à double liaison éthylénique activée, pour conduire à des performances améliorées par rapport au TESPT, doit donc être associé à un élastomère isoprénique et non à un élastomère diénique quelconque.

En conclusion, l'agent de couplage POS sélectionné pour les compositions conformes à l'invention comportant un élastomère isoprénique confère à ces dernières des propriétés mécaniques particulièrement élevées à l'état vulcanisé, tout en leur offrant de très bonnes propriétés de mise en œuvre à l'état cru.

De manière imprévisible pour l'homme du métier, ce POS multifonctionnel à double liaison éthylénique activée révèle dans de telles compositions une performance nettement supérieure à celle de l'alkoxysilane polysulfuré TESPT, considéré pourtant comme étant, de manière

- 42 -

générale, le meilleur agent de couplage (charge inorganique/élastomère diénique) dans des compositions de caoutchouc renforcées d'une charge inorganique telle que la silice.

5 Il démontre aussi, de manière inattendue, une efficacité supérieure à celle d'autres agents de couplage connus, en l'occurrence des alkoxysilanes, porteurs d'une double liaison éthylénique activée.

10 L'invention trouve des applications particulièrement avantageuses dans les compositions de caoutchouc utilisables pour la fabrication de bandes de roulement de pneumatiques présentant à la fois une faible résistance au roulement et une résistance élevée à l'usure, en particulier lorsque ces bandes de roulement sont exclusivement à base de caoutchouc naturel ou de polyisoprène de synthèse et sont destinées à des pneumatiques pour véhicules industriels du type Poids-lourd.

15

Tableau 1

Composition N° :	1	2
NR (1)	100	100
silice (2)	50	50
silane (3)	4.0	-
POS (4)	-	4.6
ZnO	3	3
acide stéarique	2.5	2.5
antioxydant (5)	1.9	1.9
soufre	1.5	1.5
accélérateur (6)	1.8	1.8

- 5 (1) caoutchouc naturel;
- (2) silice type "HD" - "Zeosil 1165MP" de la société Rhodia sous forme de micropertes (BET et CTAB : environ 150-160 m<sup>2</sup>/g);
- (3) agent de couplage TESPT ("Si69" de la société Degussa);
- 10 (4) POS A (à fonction imide);
- (5) N-1,3-diméthylbutyl-N-phényl-para-phénylènediamine ("Santoflex 6-PPD" de la société Flexsys);
- (6) N-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfénamide ("Santocure CBS" - société Flexsys)

15

Tableau 2

Composition N° :	1	2
<u>Propriétés avant cuisson:</u>		
Mooney (UM)	28	57
T5 (min)	24	30
<u>Propriétés après cuisson:</u>		
M10 (MPa)	4.84	4.06
M100 (MPa)	1.81	1.91
M300 (MPa)	1.82	2.84
M300/M100	1.01	1.49
tan( $\delta$ ) <sub>max</sub>	0.17	0.13
$\Delta G^*$	1.7	0.8
contrainte rupture (MPa)	30	30
allongement rupture (%)	650	500

Tableau 3

Composition N° :	3	4
NR (1)	100	100
silice (2)	50	50
silane (3)	3.7	-
POS (4)	-	4.6
ZnO	3	3
acide stéarique	2.5	2.5
antioxydant (5)	1.9	1.9
soufre	1.5	1.5
accélérateur (6)	1.8	1.8

- 5 (1) (2) (5) et (6) idem tableau 1;  
 (3) méthacrylate de triméthoxysilylpropyle  
 ("Dynasylan Memo" de la société Hüls);  
 (4) POS B (à fonction ester maléamique);

10

15

Tableau 4

Composition N° :	3	4
<u>Propriétés avant cuisson:</u>		
Mooney (UM)	34	33
T5 (min)	30	30
<u>Propriétés après cuisson:</u>		
M10 (MPa)	3.88	5.54
M100 (MPa)	1.22	1.73
M300 (MPa)	1.26	1.96
M300/M100	1.03	1.13
$\tan(\delta)_{\max}$	0.20	0.20
$\Delta G^*$	1.9	2.4
contrainte rupture (MPa)	32	31
allongement rupture (%)	735	640

Tableau 5

Composition N° :	5	6
NR (1)	100	100
silice (2)	50	50
silane (3)	4.0	-
POS (4)	-	3.0
PDMS (7)	-	1
ZnO	3	3
acide stéarique	2.5	2.5
antioxydant (5)	1.9	1.9
soufre	1.5	1.5
accélérateur (6)	1.8	1.8

(1) à (6) idem tableau 1;  
 (7)  $\alpha,\omega$ -dihydroxy-polyméthylsiloxane  
 (huile "Rhodorsil 48V50" de Rhodia).

Tableau 6

Composition N° :	5	6
<u>Propriétés avant cuisson:</u>		
Mooney (UM)	29	33
T5 (min)	22	27
<u>Propriétés après cuisson:</u>		
M10 (MPa)	4.4	5.0
M100 (MPa)	1.7	2.3
M300 (MPa)	1.8	3.1
M300/M100	1.1	1.4
$\tan(\delta)_{\max}$	0.18	0.16
$\Delta G^*$	2.1	1.4
contrainte rupture (MPa)	29	28
allongement rupture (%)	605	450

Tableau 7

Composition N° :	7	8
NR (1)	100	100
silice (2)	25	25
alumine (7)	40	40
noir (8)	5	5
silane (3)	4	-
POS (4)	-	4
ZnO	3	3
acide stéarique	2.5	2.5
antioxydant (5)	1.9	1.9
soufre	1.5	1.5
accélérateur (6)	1.8	1.8

- 5           (1) à (6)   idem tableau 1;  
               (7)       alumine "Baikalox CR125" de la société Baïkowski  
                           (sous forme de poudre - BET : environ 105 m<sup>2</sup>/g);  
               (8)       noir de carbone N330.

10

15

Tableau 8

Composition N° :	7	8
<u>Propriétés avant cuisson:</u>		
Mooney (UM)	46	79
T5 (min)	12	14
<u>Propriétés après cuisson:</u>		
M10 (MPa)	4.6	4.1
M100 (MPa)	1.6	1.4
M300 (MPa)	1.6	1.6
M300 / M100	1	1.15
tan( $\delta$ ) <sub>max</sub>	0.18	0.16
$\Delta G^*$	1.8	1.2
contrainte rupture (MPa)	28	24
allongement rupture (%)	595	522

Tableau 9

Composition N° :	9	10
SBR (1)	100	100
silice (2)	80	80
huile d'extension aromatique	37.5	37.5
silane (3)	6.4	-
POS (4)	-	7.4
ZnO	2.5	2.5
DPG (7)	1.5	1.5
acide stéarique	2	2
paraffine (8)	1.5	1.5
antioxydant (5)	1.9	1.9
soufre	1.1	1.1
accélérateur (6)	2	2

- (1) SBR avec 57 % de motifs polybutadiène 1-2 ; 25% de styrène ; étendu avec 37,5% d'huile ; exprimé en SBR sec ; Tg = -26 °C;
- (2) à (6) idem tableau 1;
- (7) diphénylguanidine ("Vulcacit D" de la société BAYER);
- (8) mélange de cires anti-ozone macro- et microcristallines.

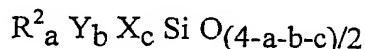
Tableau 10

Composition N° :	9	10
<u>Propriétés avant cuisson:</u>		
Mooney (UM)	59	63
T5 (min)	23	99
<u>Propriétés après cuisson:</u>		
M10 (MPa)	5.6	6.3
M100 (MPa)	2.1	1.7
M300 (MPa)	2.9	1.9
M300/M100	1.4	1.2
tan( $\delta$ ) <sub>max</sub>	26	36
Contrainte à la rupture (MPa)	21.7	21.4
Allongement à la rupture (%)	444	560



REVENDICATIONS

- 5 1. Composition élastomérique utilisable pour la fabrication de pneumatiques, à base d'au moins (i) un élastomère isoprénique (composant A), (ii) une charge inorganique à titre de charge renforçante (composant B), (iii) un agent de couplage (charge inorganique/élastomère isoprénique), caractérisée en ce que cet agent de couplage (composant C) est un polyorganosiloxane (en abrégé "POS") multifonctionnel comportant, greffés sur ses atomes de silicium, d'une part au moins une fonction hydroxyle ou hydrolysable (radical ou fonction "Y"), d'autre part au moins un groupe porteur d'au moins une double liaison éthylénique activée (radical ou fonction "X").
- 10 2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle le composant A est choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.
- 15 3. Composition selon les revendications 1 ou 2, dans laquelle la quantité de composant B est comprise entre 10 et 200 pce (parties en poids pour cent parties d'élastomère).
- 20 4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle la quantité de composant C est supérieure à 0,5 pci (parties en poids pour cent d'élastomère isoprénique).
- 25 5. Composition selon la revendication 4, dans laquelle la quantité de composant C est comprise entre 2 et 10 pci.
- 30 6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle la double liaison éthylénique du composant C est activée par au moins un groupe électro-attracteur adjacent choisi parmi les radicaux porteurs d'au moins une des liaisons C=O, C=C, C≡C, OH, OR (R alkyle), CN ou OAr (Ar aryle), ou d'au moins un atome de soufre et/ou d'azote, ou d'au moins un halogène.
- 35 7. Composition selon la revendication 6, dans laquelle le groupe électro-attracteur adjacent est choisi parmi les radicaux acyles (-COR), carbonyles (>C=O), carboxyle (-COOH), carboxy-esters (-COOR), carbamyles (-CO-NH<sub>2</sub> ; -CO-NH-R ; -CO-N-R<sub>2</sub>), alkoxy (-OR), aryloxy (-OAr), hydroxy (-OH), alcényles (-CH=CHR), alcynyles (-C≡CR), naphyle (C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>-), phényle (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-), les radicaux porteurs d'au moins un atome de soufre (S) et/ou d'azote (N), ou d'au moins un halogène.
- 40 8. Composition selon la revendication 7, dans laquelle le groupe électro-attracteur adjacent est un groupe carbonyle (>C=O).
- 45 9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle le POS est constitué de motifs siloxyle, identiques ou différents, de formule (I) qui suit :



dans laquelle :

- a, b et c sont chacun des entiers ou fractionnaires de 0 à 3;
- les radicaux  $R^2$ , identiques ou différents s'ils sont plusieurs, représentent un radical hydrocarboné monovalent;
- les radicaux Y, identiques ou différents s'ils sont plusieurs, représentent la fonction hydroxyle ou hydrolysable;
- les radicaux X, identiques ou différents s'ils sont plusieurs, représentent le groupe porteur d'au moins une double liaison éthylénique activée,

avec la réserve que :

- $0 < (a+b+c) \leq 3$  ;
- au moins un radical X et au moins un radical Y sont présents dans la molécule de polysiloxane.

10. Composition selon la revendication 9, dans laquelle les radicaux Y sont choisis parmi les radicaux hydroxyle (OH) ou alkoxy (OR<sup>1</sup>), R<sup>1</sup> étant un groupe hydrocarboné monovalent, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 15 atomes de carbone.

11. Composition selon la revendication 10, dans laquelle R<sup>1</sup> est choisi parmi les alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, les alkoxyalkyles en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, les cycloalkyles en C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> et le radical phényle.

12. Composition selon les revendications 10 ou 11, dans laquelle les radicaux Y sont choisis dans le groupe constitué par l'hydroxyle (OH), les alkoxy (OR<sup>1</sup>) en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> et les mélanges de ces hydroxyle ou alkoxy.

13. Composition selon la revendication 12, dans laquelle les radicaux Y sont choisis parmi hydroxyle, méthoxyle, éthoxyle et les mélanges de ces hydroxyle ou alkoxy.

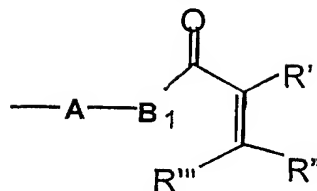
14. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 13, dans laquelle les radicaux  $R^2$  sont choisis parmi les alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, les cycloalkyles en C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, en particulier parmi méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, n-pentyle, cyclohexyle, et les aryles, en particulier le phényle.

15. Composition selon la revendication 14, dans laquelle les radicaux  $R^2$  sont des radicaux méthyle.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 15, dans laquelle le radical X est choisi parmi ceux de formules (X/a), (X/b) ou (X/c) ci-après :

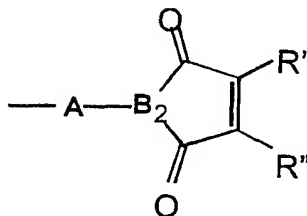
- 50 -

(X/a)

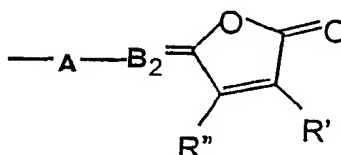


5

(X/b)



(X/c)



10

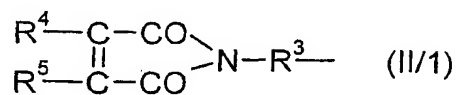
dans lesquelles:

- B<sub>1</sub> est O, NH, N-alkyl, N-aryl, S, CH<sub>2</sub>, CH-alkyl ou CH-aryl;
- B<sub>2</sub> est N, CH, C-alkyl ou C-aryl;
- les radicaux R', R'' et R''', identiques ou différents entre eux, représentent l'hydrogène, un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, substitué ou non substitué, un radical cyano, un halogène ou un aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, substitué ou non substitué, R'' et/ou R''' pouvant représenter en plus un groupe monovalent COOH ou un groupe dérivé de type ester ou amide;
- le groupe divalent A est destiné à assurer la liaison avec la chaîne polysiloxane.

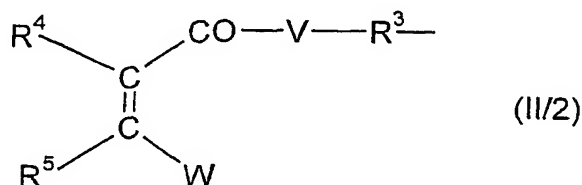
15

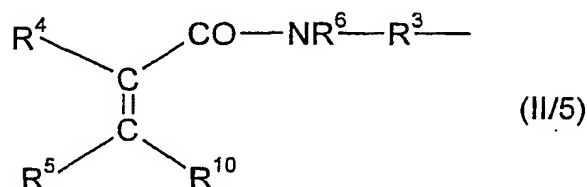
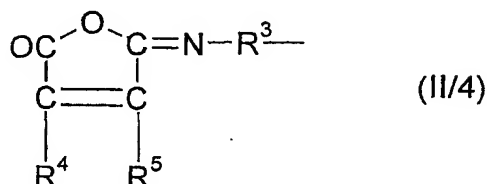
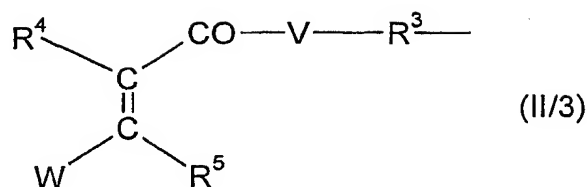
20

17. Composition selon la revendication 16, dans laquelle le radical X est choisi parmi ceux de formules (II) qui suivent:



25





dans lesquelles :

- le symbole V représente un radical divalent -O- ou -NR<sup>6</sup>- ;
- 5 - le symbole W représente un groupe monovalent COOR<sup>7</sup> ou un groupe monovalent CONR<sup>8</sup>R<sup>9</sup> ;
- R<sup>3</sup> est un radical divalent alkylène, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 15 atomes de carbone dont la valence libre est portée par un atome de carbone et est reliée à un atome de silicium, ledit radical R<sup>3</sup> pouvant être interrompu au sein de la chaîne alkylène par au moins un hétéroatome ou au moins un groupement divalent comprenant au moins un hétéroatome ;
- 10 - les symboles R<sup>4</sup> et R<sup>5</sup>, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical cyano ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, R<sup>5</sup> pouvant représenter en plus un groupe monovalent COOR<sup>7</sup> ;
- 15 - les symboles R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> et R<sup>10</sup>, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou un radical phényle, les symboles R<sup>8</sup> et R<sup>9</sup> pouvant, en plus, former ensemble et avec l'atome d'azote, auquel ils sont liés, un cycle unique saturé ayant de 3 à 8 atomes de carbone dans le cycle.

20

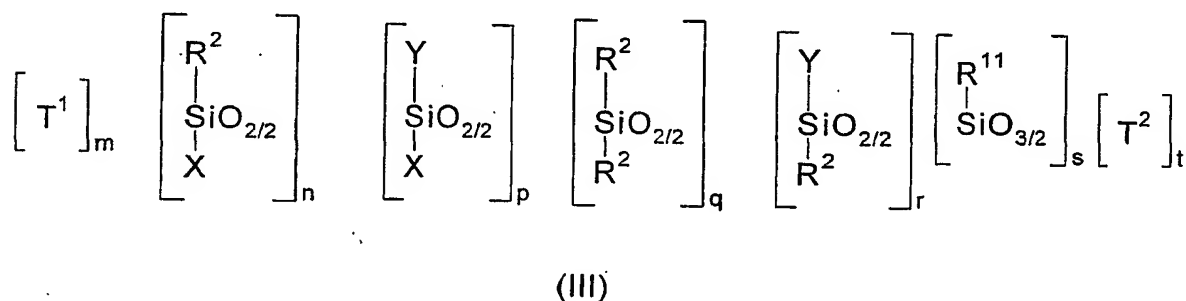
18. Composition selon la revendication 17, dans laquelle:

- R<sup>3</sup> représente un radical alkylène choisi parmi -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- ; -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>- ; -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>- ; -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)- ; -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>- ; -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>- ; -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>- ; -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH(OH)-CH<sub>2</sub>- ;
- 25

- $R^4$  et  $R^5$  sont choisis parmi un atome d'hydrogène, de chlore ou les radicaux méthyle éthyle, n-propyle, n-butyle,  $R^5$  pouvant représenter en plus un groupe  $\text{COOR}^7$  où  $R^7$  représente l'hydrogène ou le méthyle;
- $R^6, R^7, R^8, R^9$  et  $R^{10}$  sont choisis parmi l'hydrogène et les radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, n-butyle, les symboles  $R^8$  et  $R^9$  pouvant, en plus, former ensemble et avec l'atome d'azote un cycle pyrrolidinyle ou pipéridyle.

19. Composition selon la revendication 18, dans laquelle  $R^3$  est choisi parmi  $-(\text{CH}_2)_2-$  et  $-(\text{CH}_2)_3-$ ;  $R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$  et  $R^{10}$  sont choisis parmi hydrogène et méthyle.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 19, dans laquelle le POS est un POS essentiellement linéaire répondant à la formule moyenne (III) suivante :



dans laquelle :

- les symboles  $R^1, R^2, X$  et  $Y$  sont tels que définis supra ;
- les symboles  $R^{11}$  sont choisis parmi  $R^2, X$  et  $Y$  ;
- les symboles  $T^1$  sont choisis parmi les motifs  $\text{HO}_{1/2}$  et  $\text{R}^1\text{O}_{1/2}$  ;
- les symboles  $T^2$ , identiques ou différents des symboles  $T^1$ , sont choisis parmi les motifs  $\text{HO}_{1/2}, \text{R}^1\text{O}_{1/2}$  et le motif  $(\text{R}^2)_3\text{SiO}_{1/2}$  ;
- les symboles  $m, n, p, q, r, s$  et  $t$  représentent chacun des nombres entiers ou fractionnaires qui répondent aux conditions cumulatives suivantes :
  - $m$  et  $t$  sont différents de zéro et leur somme est égale à  $2 + s$  ;
  - $n, p, q$  et  $r$  se situent dans l'intervalle allant de 0 à 100 ;
  - $s$  se situe dans l'intervalle allant de 0 à 75 ;
  - quand  $n = 0$ ,  $p$  est différent de zéro et quand  $p = 0$ ,  $n$  est différent de zéro ;
  - la somme  $(n+p+q+r+s+t)$  se situe dans l'intervalle allant de 2 à 250 ;
  - le rapport  $100 s / (n+p+q+r+s+t)$  est au plus égal à 30, de préférence au plus égal à 20 ;
  - le rapport  $100 (m+p+r+s[\text{quand } R^{11} = Y] + t) / (n+p+q+r+s+t)$  est égal ou supérieur à 1, de préférence compris dans un domaine de 4 à 100 ;
  - le rapport  $100 (n+p+s[\text{quand } R^{11} = X]) / (n+p+q+r+s+t)$  est égal ou supérieur à 1, de préférence compris dans un domaine de 2 à 100.

21. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, dans laquelle la quantité de composant C représente entre 0,5% et 20% en poids par rapport à la quantité de composant B.

- 53 -

22. Composition selon la revendication 21, dans laquelle la quantité de composant C représente moins de 15% en poids par rapport à la quantité de composant B.
23. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, dans laquelle le composant B est majoritairement de la silice.
24. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, dans laquelle le composant B est majoritairement de l'alumine.
25. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, dans laquelle le composant B constitue la totalité de la charge renforçante.
26. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, dans laquelle le composant B est utilisé en mélange avec du noir de carbone.
27. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 26, dans laquelle le composant A est choisi parmi le caoutchouc naturel, les polyisoprènes cis-1,4 de synthèse et les mélanges de ces élastomères.
28. Composition selon la revendication 27, dans laquelle le composant A est du caoutchouc naturel.
29. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 28, comportant un agent de recouvrement de la charge inorganique.
30. Composition selon la revendication 29, l'agent de recouvrement étant un polyorganosiloxane hydroxylé.
31. Composition selon la revendication 30, l'agent de recouvrement étant un  $\alpha,\omega$ -dihydroxy-polyorganosiloxane.
32. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 31, caractérisée en ce qu'elle se trouve à l'état vulcanisé.
33. Procédé pour préparer une composition de caoutchouc vulcanisable au soufre et utilisable pour la fabrication de pneumatiques, caractérisé en ce qu'on incorpore à (i) au moins un élastomère isoprénique, au moins : (ii) une charge inorganique à titre de charge renforçante et (iii), à titre d'agent de couplage (charge inorganique/élastomère isoprénique), un polyorganosiloxane multifonctionnel comportant, greffés sur ses atomes de silicium, d'une part au moins une fonction hydroxyle ou hydrolysable, d'autre part au moins un groupe porteur d'au moins une double liaison éthylénique activée, et en ce qu'on malaxe thermomécaniquement le tout, en une ou plusieurs étapes, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C.
34. Procédé selon la revendication 33, la double liaison éthylénique du composant C étant activée par au moins un groupe électro-attracteur adjacent choisi parmi les radicaux porteurs

- 54 -

d'au moins une des liaisons C=O, C=C, C≡C, OH, OR (R alkyle), CN ou OAr (Ar aryle), ou d'au moins un atome de soufre et/ou d'azote, ou d'au moins un halogène.

35. Procédé selon la revendication 34, le groupe électro-attracteur adjacent étant un groupe  
5 carbonyle (>C=O).

36. Procédé selon l'une quelconque des revendications 33 à 35, le POS étant constitué de motifs siloxyle, identiques ou différents, de formule (I) qui suit :



dans laquelle :

- a, b et c sont chacun des entiers ou fractionnaires de 0 à 3;
- 15 - les radicaux  $R^2$ , identiques ou différents s'ils sont plusieurs, représentent un radical hydrocarboné monovalent;
- les radicaux Y, identiques ou différents s'ils sont plusieurs, représentent la fonction hydroxyle ou hydrolysable;
- 20 - les radicaux X, identiques ou différents s'ils sont plusieurs, représentent le groupe porteur d'au moins une double liaison éthylénique activée,

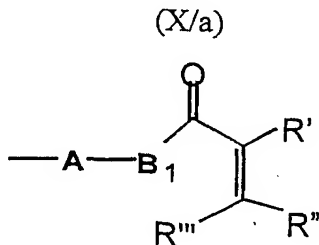
avec la réserve que :

- $0 < (a+b+c) \leq 3$  ;
- 25 - au moins un radical X et au moins un radical Y sont présents dans la molécule de polysiloxane.

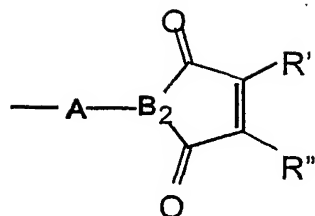
37. Procédé selon la revendication 36, les radicaux  $R^2$  étant choisis parmi méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, n-pentyle, cyclohexyle et phényle.

38. Procédé selon les revendications 36 ou 37, les radicaux Y étant choisis parmi hydroxyle, méthoxyle et éthoxyle.

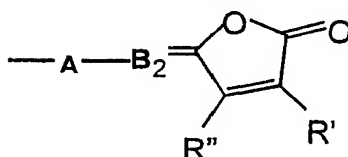
39. Procédé selon l'une quelconque des revendications 36 à 38, le radical X étant choisi  
35 parmi ceux de formules (X/a), (X/b) ou (X/c) ci-après :



- 55 -



(X/c)



5

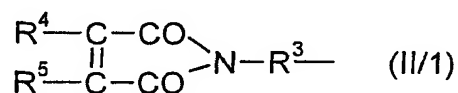
dans lesquelles:

- B<sub>1</sub> est O, NH, N-alkyl, N-aryl, S, CH<sub>2</sub>, CH-alkyl ou CH-aryl;
- B<sub>2</sub> est N, CH, C-alkyl ou C-aryl;
- les radicaux R', R'' et R''', identiques ou différents entre eux, représentent l'hydrogène, un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, substitué ou non substitué, un radical cyano, un halogène ou un aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, substitué ou non substitué, R'' et/ou R''' pouvant représenter en plus un groupe monovalent COOH ou un groupe dérivé de type ester ou amide;
- le groupe divalent A est destiné à assurer la liaison avec la chaîne polysiloxane.

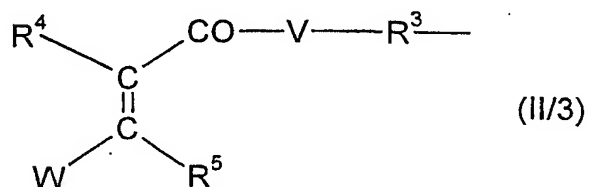
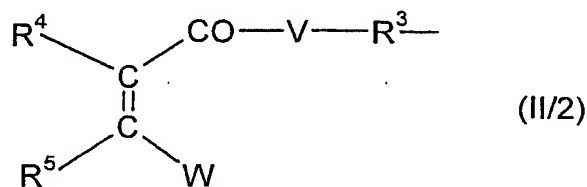
10

15

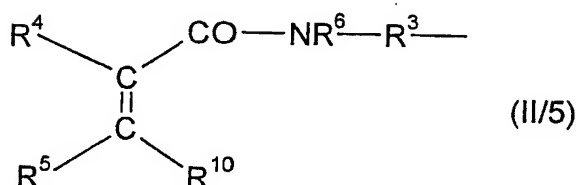
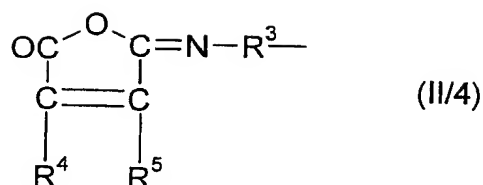
40. Procédé selon la revendication 39, le radical X étant choisi parmi ceux de formules (II) qui suivent:



20





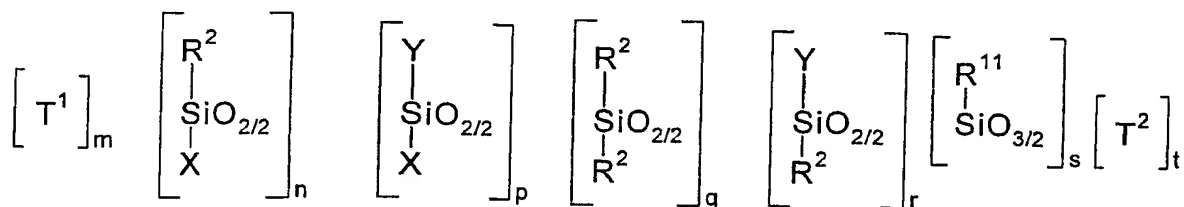


dans lesquelles :

- le symbole V représente un radical divalent -O- ou -NR<sup>6</sup>- ;
- 5 - le symbole W représente un groupe monovalent COOR<sup>7</sup> ou un groupe monovalent CONR<sup>8</sup>R<sup>9</sup> ;
- R<sup>3</sup> est un radical divalent alkylène, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 15 atomes de carbone dont la valence libre est portée par un atome de carbone et est reliée à un atome de silicium, ledit radical R<sup>3</sup> pouvant être interrompu au sein de la chaîne alkylène par au
- 10 moins un hétéroatome ou au moins un groupement divalent comprenant au moins un hétéroatome ;
- les symboles R<sup>4</sup> et R<sup>5</sup>, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical cyano ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, R<sup>5</sup> pouvant représenter en plus un groupe monovalent COOR<sup>7</sup> ;
- 15 - les symboles R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> et R<sup>10</sup>, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou un radical phényle, les symboles R<sup>8</sup> et R<sup>9</sup> pouvant, en plus, former ensemble et avec l'atome d'azote, auquel ils sont liés, un cycle unique saturé ayant de 3 à 8 atomes de carbone dans le cycle.

41. Procédé selon la revendication 40, dans lequel R<sup>3</sup> est choisi parmi -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- et -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>- ; R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> et R<sup>10</sup> sont choisis parmi hydrogène et méthyle.

42. Procédé selon l'une quelconque des revendications 33 à 41, dans lequel le POS est un  
25 POS essentiellement linéaire répondant à la formule moyenne (III) suivante :



(III)

dans laquelle :

- les symboles  $R^1$ ,  $R^2$ , X et Y sont tels que définis supra ;
- les symboles  $R^{11}$  sont choisis parmi  $R^2$ , X et Y ;
- 5 - les symboles  $T^1$  sont choisis parmi les motifs  $HO_{1/2}$  et  $R^1O_{1/2}$  ;
- les symboles  $T^2$ , identiques ou différents des symboles  $T^1$ , sont choisis parmi les motifs  $HO_{1/2}$ ,  $R^1O_{1/2}$  et le motif  $(R^2)_3SiO_{1/2}$  ;
- les symboles m, n, p, q, r, s et t représentent chacun des nombres entiers ou fractionnaires qui répondent aux conditions cumulatives suivantes :
  - 10 • m et t sont différents de zéro et leur somme est égale à  $2 + s$  ;
  - n, p, q et r se situent dans l'intervalle allant de 0 à 100 ;
  - s se situe dans l'intervalle allant de 0 à 75 ;
  - quand  $n = 0$ , p est différent de zéro et quand  $p = 0$ , n est différent de zéro ;
  - la somme  $(n+p+q+r+s+t)$  se situe dans l'intervalle allant de 2 à 250 ;
  - 15 • le rapport  $100 s / (n+p+q+r+s+t)$  est au plus égal à 30, de préférence au plus égal à 20 ;
  - le rapport  $100 (m+p+r+s[\text{quand } R^{11} = Y] + t) / (n+p+q+r+s+t)$  est égal ou supérieur à 1, de préférence compris dans un domaine de 4 à 100 ;
  - 20 • le rapport  $100 (n+p+s[\text{quand } R^{11} = X]) / (n+p+q+r+s+t)$  est égal ou supérieur à 1, de préférence compris dans un domaine de 2 à 100.

43. Utilisation d'une composition de caoutchouc conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 31, pour la fabrication de pneumatiques ou de produits semi-finis destinés aux pneumatiques, ces produits semi-finis étant choisis en particulier dans le groupe constitué par les bandes de roulement, les sous-couches de ces bandes de roulement, les nappes sommet, les flancs, les nappes carcasse, les talons, les protecteurs, les chambres à air et les gommages intérieures étanches pour pneu sans chambre.

44. Pneumatique à l'état cru comportant une composition de caoutchouc conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 31.

45. Pneumatique à l'état cuit comportant une composition de caoutchouc conforme à la revendication 32.

46. Produit semi-fini pour pneumatique, comportant une composition de caoutchouc conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 31, ce produit étant choisi en particulier dans le groupe constitué par les bandes de roulement, les sous-couches de ces bandes de roulement, les nappes sommet, les flancs, les nappes carcasse, les talons, les protecteurs, les chambres à air et les gommages intérieures étanches pour pneu sans chambre.

47. Produit semi-fini selon la revendication 46, consistant en une bande de roulement de pneumatique pour véhicule Poids-lourd.

48. Utilisation, comme agent de couplage (charge inorganique/élastomère isoprénique), dans une composition élastomérique renforcée d'une charge inorganique, d'un polyorganosiloxane multifonctionnel comportant, greffés sur ses atomes de silicium, d'une

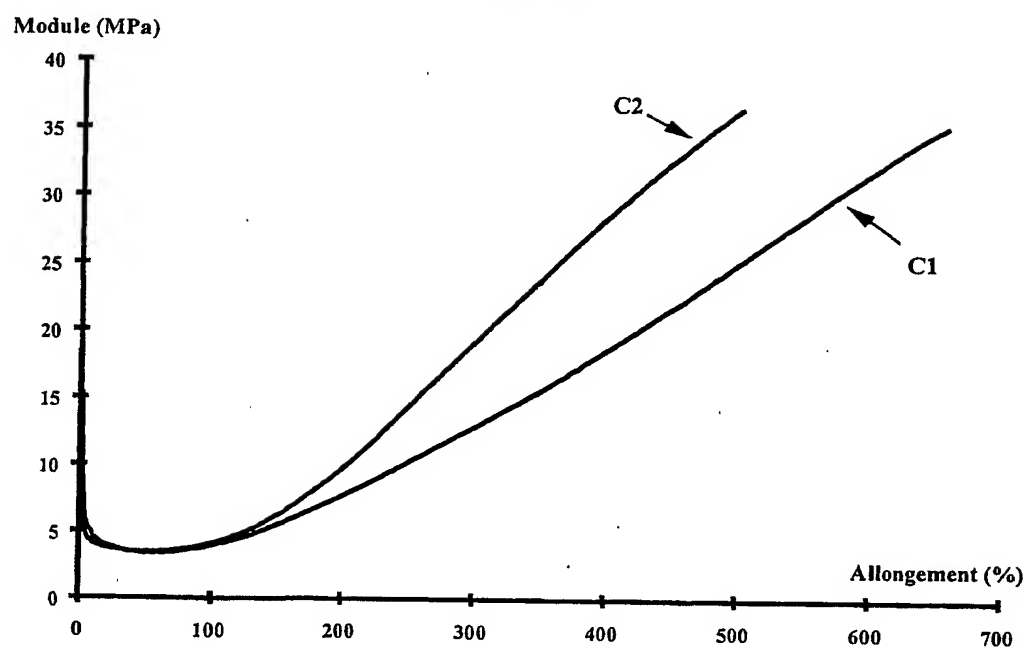
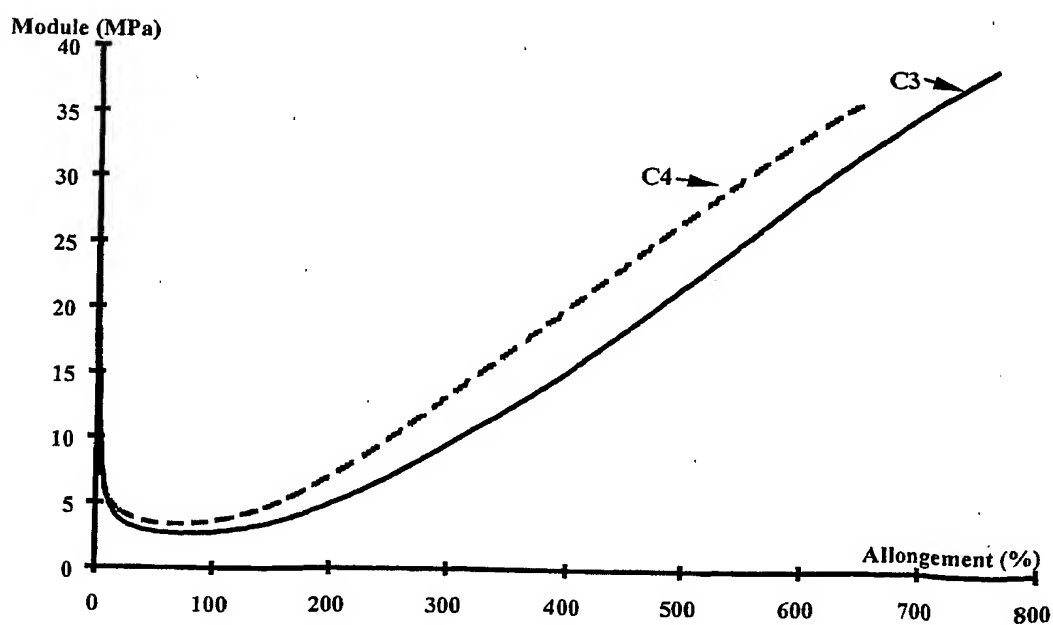
- 58 -

part au moins une fonction hydroxyle ou hydrolysable, d'autre part au moins un groupe porteur d'au moins une double liaison éthylénique activée.

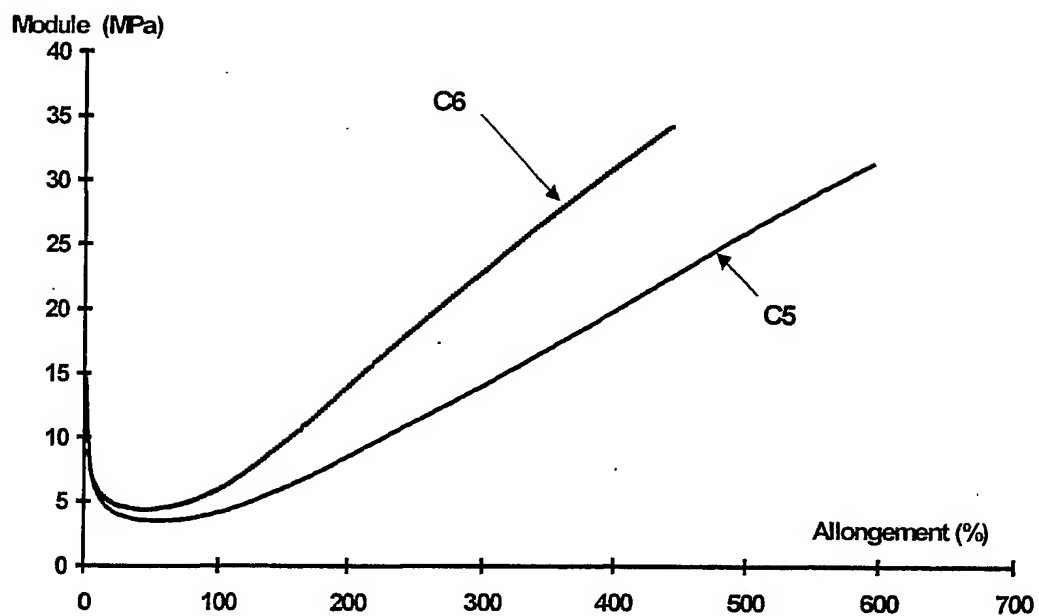
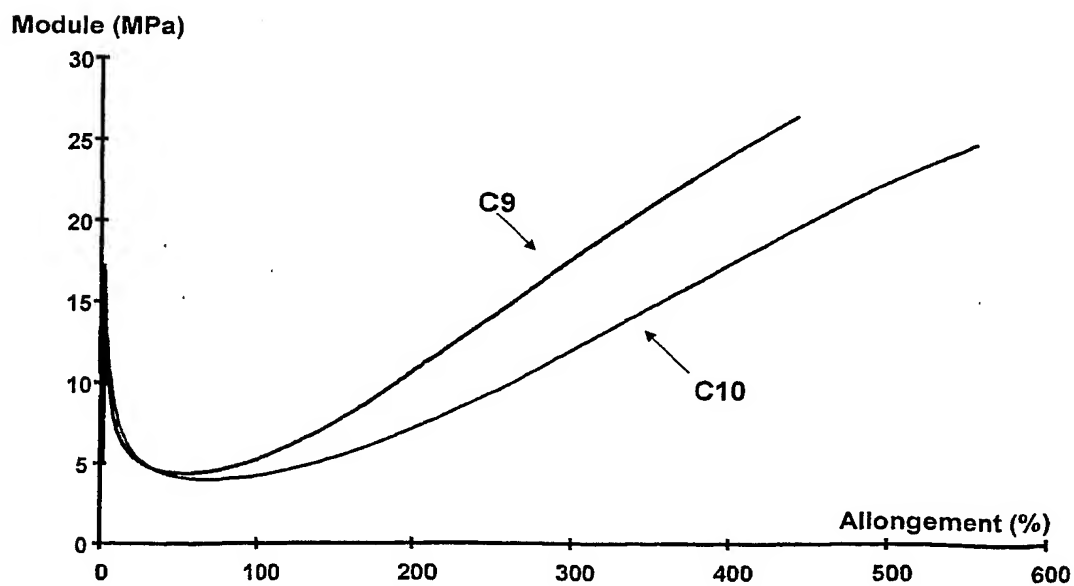
- 5      49. Procédé pour coupler une charge inorganique et un élastomère isoprénique, dans une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques, caractérisé en ce qu'on incorpore à au moins un élastomère isoprénique, au moins une charge inorganique à titre de charge renforçante et un polyorganosiloxane multifonctionnel comportant, greffés sur ses atomes de silicium, d'une part au moins une fonction hydroxyle ou hydrolysable, d'autre part au moins un groupe porteur d'au moins une double liaison éthylénique activée, et en ce
- 10      qu'on malaxe thermomécaniquement le tout, en une ou plusieurs étapes, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C.

15

1/2

Figure 1Figure 2

2/2

Figure 3Figure 4

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 01/06671

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C08G77/26 C08G77/388 C08K5/5425 C08K5/544 C08L21/00 B60C1/00											
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC											
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08G C08K C08L B60C											
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched											
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ											
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category *</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 99 54386 A (PETTY HERBERT E ;PICKWELL ROBERT (US); WITCO CORP (US); OSTERHOLTZ) 28 October 1999 (1999-10-28)</td> <td>1-14, 16, 20-24, 27-29, 32-39, 41, 42, 48, 49</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>abstract page 3, line 10 -page 4, line 13 page 12, line 6 -page 13, line 9 page 17, line 1 - line 8 page 20 page 24, line 27 - line 29 page 25, line 4 - line 6 page 25, line 19 -page 27, line 30 page 41, line 14 - line 24 claims 1-19  --- -/--</td> <td>1-49</td> </tr> </tbody> </table>			Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	WO 99 54386 A (PETTY HERBERT E ;PICKWELL ROBERT (US); WITCO CORP (US); OSTERHOLTZ) 28 October 1999 (1999-10-28)	1-14, 16, 20-24, 27-29, 32-39, 41, 42, 48, 49	Y	abstract page 3, line 10 -page 4, line 13 page 12, line 6 -page 13, line 9 page 17, line 1 - line 8 page 20 page 24, line 27 - line 29 page 25, line 4 - line 6 page 25, line 19 -page 27, line 30 page 41, line 14 - line 24 claims 1-19  --- -/--	1-49
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
X	WO 99 54386 A (PETTY HERBERT E ;PICKWELL ROBERT (US); WITCO CORP (US); OSTERHOLTZ) 28 October 1999 (1999-10-28)	1-14, 16, 20-24, 27-29, 32-39, 41, 42, 48, 49									
Y	abstract page 3, line 10 -page 4, line 13 page 12, line 6 -page 13, line 9 page 17, line 1 - line 8 page 20 page 24, line 27 - line 29 page 25, line 4 - line 6 page 25, line 19 -page 27, line 30 page 41, line 14 - line 24 claims 1-19  --- -/--	1-49									
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.											
* Special categories of cited documents : <table border="0"> <tr> <td>           *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance            *E* earlier document but published on or after the international filing date            *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)            *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means            *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed         </td> <td>           *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention            *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone            *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.            *&amp;* document member of the same patent family         </td> </tr> </table>			*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family							
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family										
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report									
19 October 2001		26/10/2001									
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Denis, C									

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/06671

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 856 545 A (OKAWA TADASHI) 5 January 1999 (1999-01-05) abstract column 2, line 44 - line 67 column 6, line 38 - line 48 column 8, line 26 - line 34 example 1 claims 1-30 -----	1-49
Y	US 4 565 873 A (LOHMANN DIETER ET AL) 21 January 1986 (1986-01-21) abstract column 4, line 11 - line 37 column 8, line 19 - line 27 column 12, line 29 - line 50 examples 20,24,34,35 claims 1,2 -----	1-49

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/06671

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9954386	A	28-10-1999	US 6140445 A	31-10-2000
			CN 1272858 T	08-11-2000
			EP 0991698 A1	12-04-2000
			WO 9954386 A1	28-10-1999
			US 6258914 B1	10-07-2001
			US 6207783 B1	27-03-2001
			US 2001021761 A1	13-09-2001
US 5856545	A	05-01-1999	JP 10168088 A	23-06-1998
US 4565873	A	21-01-1986	CH 641470 A5	29-02-1984
			CA 1140134 A1	25-01-1983
			CA 1146560 A2	17-05-1983
			DE 2934550 A1	06-03-1980
			FR 2437412 A1	25-04-1980
			FR 2438661 A1	09-05-1980
			GB 2031922 A ,B	30-04-1980
			JP 55035076 A	11-03-1980
			JP 63146891 A	18-06-1988
			US 4271074 A	02-06-1981
			US 4364808 A	21-12-1982



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der : Internationale No  
PCT/EP 01/06671

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 7 C08G77/26 C08G77/388 C08K5/5425 C08K5/544 C08L21/00 B60C1/00		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C08G C08K C08L B60C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche  		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 99 54386 A (PETTY HERBERT E ;PICKWELL ROBERT (US); WITCO CORP (US); OSTERHOLTZ) 28 octobre 1999 (1999-10-28)	1-14, 16, 20-24, 27-29, 32-39, 41, 42, 48, 49 1-49
Y	abrégé page 3, ligne 10 -page 4, ligne 13 page 12, ligne 6 -page 13, ligne 9 page 17, ligne 1 - ligne 8 page 20 page 24, ligne 27 - ligne 29 page 25, ligne 4 - ligne 6 page 25, ligne 19 -page 27, ligne 30 page 41, ligne 14 - ligne 24 revendications 1-19  <div style="text-align: center;">--- -/-</div>	
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</span> </div>		
* Catégories spéciales de documents cités: <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>*L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>*Z* document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center; font-weight: bold;">19 octobre 2001</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center; font-weight: bold;">26/10/2001</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Denis, C</div>

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der = Internationale No

PCT7EP 01/06671

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	<p>US 5 856 545 A (OKAWA TADASHI)  5 janvier 1999 (1999-01-05)  abrégé  colonne 2, ligne 44 - ligne 67  colonne 6, ligne 38 - ligne 48  colonne 8, ligne 26 - ligne 34  exemple 1  revendications 1-30  ---</p>	1-49
Y	<p>US 4 565 873 A (LOHMANN DIETER ET AL)  21 janvier 1986 (1986-01-21)  abrégé  colonne 4, ligne 11 - ligne 37  colonne 8, ligne 19 - ligne 27  colonne 12, ligne 29 - ligne 50  exemples 20,24,34,35  revendications 1,2  -----</p>	1-49

Formulaire PCT/ISA/210 (suite de la deuxième feuille) (juillet 1992)

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs nombres de familles de brevets

Dem. Internationale No

PCT7EP 01/06671

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9954386	A	28-10-1999	US 6140445 A	31-10-2000
			CN 1272858 T	08-11-2000
			EP 0991698 A1	12-04-2000
			WO 9954386 A1	28-10-1999
			US 6258914 B1	10-07-2001
			US 6207783 B1	27-03-2001
			US 2001021761 A1	13-09-2001
US 5856545	A	05-01-1999	JP 10168088 A	23-06-1998
US 4565873	A	21-01-1986	CH 641470 A5	29-02-1984
			CA 1140134 A1	25-01-1983
			CA 1146560 A2	17-05-1983
			DE 2934550 A1	06-03-1980
			FR 2437412 A1	25-04-1980
			FR 2438661 A1	09-05-1980
			GB 2031922 A , B	30-04-1980
			JP 55035076 A	11-03-1980
			JP 63146891 A	18-06-1988
			US 4271074 A	02-06-1981
			US 4364808 A	21-12-1982